



# La skutterudite $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ : supraconductivité et corrélations

Marie-Aude Méasson

## ► To cite this version:

Marie-Aude Méasson. La skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ : supraconductivité et corrélations. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00078647

**HAL Id: tel-00078647**

**<https://theses.hal.science/tel-00078647>**

Submitted on 7 Jun 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse

Soutenue publiquement le 8 décembre 2005 par

Marie-Aude MEASSON

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier  
Grenoble 1

Discipline : Physique

**La skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  : supraconductivité et corrélations**

## Composition du jury :

H. SUGAWARA	(rapporteur)
E. JANOD	(rapporteur)
F. BOUQUET	
D. BRAITHWAITE	(directeur de thèse)
I. FOMIN	
J.-L. THOLENCE	(président du jury)

Thèse préparée au

Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
CEA-GRENOBLE.



pour Jérémieah  
et Annaëlle





# Remerciements

Je voudrais remercier Etienne Janod et Frederic Bouquet pour avoir accepté de tenir le rôle de rapporteurs de ma thèse, pour leur aide et conseils lors de cette lecture.

Je remercie aussi les professeurs Igor Fomin, Hitoshi Sugawara et Jean-Louis Tholence en tant que président, pour leur participation au jury. Un grand merci à mon directeur de thèse, Daniel Braithwaite, pour sa patience, sa disponibilité, son tempérament tempérant et pour m'avoir laissé une grande liberté d'entreprendre.

Mon travail de thèse s'est déroulé à Grenoble, au Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité du Commissariat à l'Energie Atomique, dans le laboratoire de cryophysique. Merci aux directeurs successifs, Jacques Flouquet, Louis Jansen et Jean-Pierre Sanchez, de m'avoir accueillie dans leur service et à Bernard Salce de m'avoir donné accès aux trésors de son laboratoire, dont le salcomètre. Je remercie tout particulièrement Jacques Flouquet qui m'a aidée tout au long de cette thèse, qu'il s'agisse de mon combat avec "La double transition", des collaborations qu'il a impulsées, entre autres avec Jean-Pascal et Igor Fomin, de son soutien à mon projet post-doctoral nippon ou de son humour et son humeur sans pareil.

Un grand merci à Marielle Perrier, Nicole Bertrand, Brigitte Foyot qui déjouent pour nous tous les pièges de la grande administration CEAIenne.

Comment ne pas remercier Jean-Pascal Brison, l'un des seuls hommes que je connaisse qui puisse répondre au téléphone en cherchant un fichier sur son ordinateur de la main gauche tout en prenant des notes sur ce que je viens de lui conter de la main droite ? J'ai énormément appris à son contact, tant d'un point de vue méthodique, technique, scientifique qu'humain. La collaboration avec Jean-Pascal et son thésard Gabriel Seyfarth (merci pour ces longs week-ends Hélium !) fut assurément un grand pilier de ma thèse. Elle a redoublé mon goût pour la recherche.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Igor Fomin pour son calcul de chaleur spécifique et pour ses qualités pédagogiques ainsi qu'à Kazumi Maki pour les échanges scientifiques et culturels.

Sans eux, rien n'aurait été possible : merci à Hitoshi Sugawara, Paul Canfield et à Gérard Lapertot pour leurs échantillons magiques.

J'ai bénéficié d'enrichissantes discussions avec eux, d'ordre scientifique ou d'ordre plus personnel : merci à Mireille Lavagna qui a tenté d'expliquer aux jeunes expérimentateurs du LCP l'obscur effet Kondo, merci à Stéphane Raymond, à Andrew Huxley et à Koichi Izawa pour m'avoir permis de participer à des expériences de neutrons et pour les multiples discussions, merci à Christophe Marcenat, un grand merci à Georg Knebel pour son aide permanente et son soutien psychologique !

Je remercie chaleureusement pour leur appui technique Jean-Michel Martinod, Marie-Jose Blanchard, Jean-Luc Thomassin, Payet-Burin Pierre, Jacques Blanchard et Michel Boujard. Merci à Jacques Pécaut et Pierre Bordet pour les mesures de diffraction de rayons X sur mes minuscules bouts d'échantillon.

Merci pour leur présence au sein du laboratoire avec tout ce que cela a permis (discussions scientifiques, politiques, culturelles, bonnes rigolades, etc...) : l'ancien Fred Hardy, le plus anglais des allemands Philipp Niklowitz, les collègues thésards fermions lourds, Rodolphe Boursier, Julien Derr (merci pour ce fou rire Kondo de trois jours !) et Florence Levy ; les collègues méso, Claude

---

Chapelier, Max Hofheinz, Christian Hoffmann, Xavier Jehl, Elsa Lhotel et le fameux Olivier Coupiac (il faut savoir que ce type erre dans les forêts d'Europe de l'est pendant 15 jours pour pouvoir expérimenter l'état de SDF! ), merci à Karine et Christophe pour ces succulentes pauses pain d'épice. Enfin merci à Pierre et Pascale, les collègues du CRTBT.

Je n'ai pas fait que travailler pendant ces trois années. David pourra vous le confirmer. Il a été un soutien moral constant, il a su me sortir du travail et m'y laisser lorsqu'il le fallait, il m'a écouté et m'a secoué parfois aussi. Merci milles fois ! Un gros merci à Coissou, Manouille et Kien qui ont pris le temps de relire et de corriger ma thèse et cela sans pouvoir suivre une ligne de raisonnement. Chapeau bas ! Une tendre pensée pour Manue, Nonat-mon gros loup, Sophie, Florence, Kiki, Philou, Bibi, Marion, Manouille, Yolande, Kien, Linda, Coissou, vos amitiés sont bien plus encore. Le rituel Barberousse du vendredi soir des thésards en rédaction restera dans ma mémoire : merci Mag, Flo et Vincent ! Merci à la bande de PG et aux Kiffcools, que de fêtes mémorables.

Aaaah ! La famille ! Un très grand merci à mes parents qui sont toujours là pour moi (même si mon père voudrait que je sois PDG dans le privé), merci à mon frère notamment pour avoir réussi un beau bébé, Jérémie, qui a embelli ma troisième année, merci à Bernard, mon parrain pour s'être déplacé pour ma soutenance et à Coco, ma marraine que j'adore. Une très forte pensée pour Annaëlle dont le courage et la lucidité resteront un exemple pour moi.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>Theoretical introduction</b>	<b>9</b>
II.1	Normal specific heat . . . . .	9
II.2	Crystallin field . . . . .	10
II.3	Quadrupolar interaction . . . . .	11
II.4	Mass enhancement . . . . .	12
II.5	Superconductivity . . . . .	13
II.5-a	Conventional superconductivity . . . . .	13
II.5-b	Non conventional superconductivity . . . . .	15
<b>III</b>	<b>The filled skutterudite compound <math>\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}</math></b>	<b>21</b>
III.1	Crystal structure . . . . .	21
III.2	Main properties . . . . .	22
III.3	The praseodymium ion . . . . .	23
III.4	Superconductivity . . . . .	28
III.5	Double superconducting transition . . . . .	30
III.6	Summary on $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	32
III.7	Outline . . . . .	33
<b>IV</b>	<b>Experimental technique</b>	<b>35</b>
IV.1	Crystal growth and characterization . . . . .	35
IV.1-a	Flux method . . . . .	35
IV.1-b	Characterization . . . . .	36
IV.2	Specific heat measurements . . . . .	38
IV.2-a	Introduction . . . . .	38
IV.2-b	Relaxation method (PPMS) . . . . .	39
IV.2-c	"Quasi-adiabatic" method . . . . .	39
IV.2-d	Ac method . . . . .	41
IV.3	Other techniques . . . . .	53
IV.3-a	Résistivité . . . . .	53
IV.3-b	Magnetic measurements : $M$ and $\chi_{ac}$ . . . . .	53
<b>V</b>	<b>Specific heat at zero magnetic field of <math>\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}</math></b>	<b>59</b>
V.1	Analysis of the normal phase specific heat . . . . .	59
V.1-a	Fit of the normal phase specific heat . . . . .	60
V.1-b	Entropy . . . . .	70
V.1-c	Sample dependence of the absolute value of the specific heat . . . . .	72
V.2	Analysis of the superconducting specific heat . . . . .	78

V.2-a	Specific heat jump at the superconducting transition . . . . .	78
V.2-b	Specific heat in the superconducting state $T < T_c$ . . . . .	79
<b>VI</b>	<b>Double superconducting transition of <math>\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}</math></b>	<b>85</b>
VI.1	Characterization of the samples and link with the emergence of the double superconducting transition . . . . .	85
VI.1-a	Specific heat . . . . .	87
VI.1-b	Magnetic measurements . . . . .	93
VI.1-c	Resistivity . . . . .	98
VI.2	Complete characterization of a sample with a double transition . . . . .	100
VI.3	Characterization : summary . . . . .	102
VI.4	Samples with a single superconducting transition . . . . .	104
VI.4-a	Complete characterization of a sample with a single transition . . . . .	104
VI.4-b	Removal of the double transition by polishing . . . . .	109
VI.4-c	How should sample quality be judged ? . . . . .	110
VI.5	Phase diagram under magnetic field . . . . .	112
VI.6	Phase diagram under pressure . . . . .	120
VI.7	Review and discussion of the double superconducting transition of $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$ : origin of the double transition . . . . .	131
<b>VII</b>	<b>The upper critical field <math>H_{c2}</math> of <math>\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}</math></b>	<b>135</b>
VII.1	Analysis of $H_{c2}(T)$ . . . . .	135
VII.1-a	Orbital limit . . . . .	135
VII.1-b	Paramagnetic limit . . . . .	136
VII.1-c	Strong coupling . . . . .	136
VII.1-d	Coulomb repulsion . . . . .	138
VII.1-e	Multi-band superconductivity . . . . .	138
VII.2	The model . . . . .	139
VII.3	Results of the fit . . . . .	141
VII.4	Clean limit . . . . .	145
VII.5	Summary . . . . .	145
<b>VIII</b>	<b>Small angle neutron scattering on the flux-line lattice of <math>\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}</math></b>	<b>149</b>
VIII.1	Introduction . . . . .	149
VIII.2	Experimental procedure and first calculations . . . . .	150
VIII.3	Origin of the shape and orientation of the flux line lattice . . . . .	152
VIII.4	Sample characterization . . . . .	153
VIII.5	Experimental details . . . . .	155
VIII.6	Results . . . . .	155
VIII.7	Interpretation of the deformation of the flux-line lattice . . . . .	158
VIII.8	Summary . . . . .	161
<b>Conclusion</b>		<b>163</b>
<b>Conclusion (english)</b>		<b>165</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>167</b>
<b>Liste des publications et communications relatives à ce travail de thèse</b>		<b>177</b>

<b>Annexe - Model of ac calorimetry</b>	<b>179</b>
<b>Abstract</b>	<b>189</b>
<b>Résumé</b>	<b>191</b>



# Chapitre I

## Introduction

Les skutterudites binaires  $\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \dots$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) sont une famille dérivée du minéral  $\text{CoAs}_3$  présent dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne éponyme de Skutterud. En 1977, Jeitschko et al. [72] insèrent pour la première fois une terre-rare dans les cages  $\text{X}_{12}$  des skutterudites binaires pour former une skutterudite ternaire ou skutterudite remplie ("filled skutterudite") de formule  $\text{RM}_4\text{X}_{12}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{U}, \text{Th}$  ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$  et  $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). L'insertion de cet ion électropositif peut conduire à des propriétés thermo-électriques à hautes températures excellentes, grâce à une diminution de la contribution du réseau à la conductivité thermique due au mouvement local dit de "rattling" des ions dans leur cages d' $\text{X}_{12}$  [126]. Dès lors, la recherche appliquée sur les skutterudites remplies s'est renforcée. Les propriétés physiques des skutterudites remplies à basse température présentent également un intérêt considérable. En effet, une très large variété d'états magnétiques et électroniques a pu être mis en évidence dans ces composés : ordre ferromagnétique, antiferromagnétique ou antiferroquadrupolaire, semi-conducteur, semi-métal, transition métal-isolant, valence intermédiaire, fermion lourd, Non-Liquid de Fermi, supraconducteur. Une revue sur les skutterudites remplies à basse de terre rare est proposée par Sales [127]. Une base de données électronique est même accessible sur internet [1].

L'un d'eux,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , rejoint la famille des composés à fermions lourds supraconducteurs dont  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{UBe}_{13}$  et  $\text{UPt}_3$  font partie. Ces composés sont des supraconducteurs non-conventionnels au même titre que les supraconducteurs à haute température critique. Leur supraconductivité suscite un fort intérêt : le mécanisme d'appariement pourrait en effet être d'origine plus exotique que l'interaction électron-phonon habituelle. Un mécanisme utilisant les fluctuations de spins est avancé. Des arguments expérimentaux existent en faveur d'un mécanisme d'appariement des paires de Cooper par les fluctuations de spins plutôt que par les phonons : par exemple, l'apparition d'une phase supraconductrice sous pression centrée autour de la zone où la température de transition magnétique  $T_N$  tend vers zéro (appelée point critique quantique) [100].

L'un de ces supraconducteurs à fermions lourds a été l'objet d'études expérimentales et théoriques importantes. Il s'agit d' $\text{UPt}_3$ . Il est en effet le seul composé pur présentant trois phases supraconductrices distinctes dans le diagramme de phase champ-température.  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  pourrait être le deuxième composé de ce type puisque deux transitions supraconductrices successives sont visibles à champ nul. L'enjeu principal de cette thèse est de confirmer ou d'infirmer l'existence de plusieurs phases supraconductrices. Nous nous intéressons également au caractère fermions lourds et à la nature non-conventionnelle de sa supraconductivité.

Le premier chapitre introduit quelques notions théoriques notamment sur la supraconductivité non-conventionnelle. Elles nous permettront d'aborder le deuxième chapitre qui rend compte des avancées et des questions encore ouvertes au sujet de la skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Une présentation du plan de la thèse clôture ce chapitre p. 33.



# Theoretical introduction

*Quelques notions théoriques sont introduites comme le champ cristallin, la supraconductivité non-conventionnelle et la possibilité de la présence de plusieurs phases supraconductrices. Nous évoquerons également l'ordre quadrupolaire, la diffusion quadrupolaire des électrons de conduction sur un quadrupole et ses effets sur la supraconductivité.*

## Chapitre II

# Theoretical introduction

Ce chapitre permet d'introduire quelques notions théoriques utiles pour comprendre le sujet et les analyses présentées. Nous ferons quelques rappels sur la chaleur spécifique en phase normale, sur le champ cristallin et les interactions quadrupolaires. Nous présenterons les mécanismes pouvant conduire à une augmentation de la masse effective des quasi-particules. Nous introduirons la supraconductivité non conventionnelle et plus particulièrement la possibilité d'avoir plusieurs phases supraconductrices.

### II.1 Normal specific heat

A basse température, la chaleur spécifique de la phase normale contient au moins deux contributions :

$$C = \gamma_{el} \cdot T + \beta \cdot T^3 \quad (\text{II.1})$$

où le premier terme est la chaleur spécifique électronique et le deuxième est la chaleur spécifique du réseau (phonons), il s'exprime en fonction de  $\theta_D$ , température de Debye avec, par unité formulaireire,  $\beta = 1944/\theta_D^3$ .

Dans le cadre de la théorie des liquides de Fermi, la chaleur spécifique électronique est proportionnelle à la température et à la densité d'états à basse température. Un terme électronique de la chaleur spécifique élevé sera révélateur d'une augmentation de la masse effective des quasi-particules. En effet la chaleur spécifique électronique s'écrit :

$$C = \gamma_{el} \cdot T = \frac{\pi^2}{3} \cdot k_B^2 \cdot N(E_F) \cdot T \quad (\text{II.2})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $N(E_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi. Et  $N(E_F)$  est proportionnelle à la masse effective des quasi-particules :

$$N(E_F) = \frac{m^* k_F}{\hbar^2 \pi^2} \quad (\text{II.3})$$

où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi.  $\gamma_{el}$  est donc proportionnelle à la masse effective  $m^*$ .

L'entropie  $S$  représente le désordre interne du système : plus les niveaux excités (degrés de liberté internes) sont occupés avec la même probabilité et plus l'entropie est grande. Le désordre augmente donc lorsque la température augmente. La chaleur spécifique d'un solide est déterminée par la façon dont son énergie interne est distribuée parmi ses différents modes d'excitations :

$$F = -k_B \cdot T \cdot \ln Z; \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}; \quad C = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} \quad (\text{II.4})$$

où  $F$  est l'énergie libre du système,  $Z$  est la fonction de partition. La section V.1-a présente le cas idoine d'une anomalie Schottky due aux niveaux de champ cristallin des ions praséodymes dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

## II.2 Crystallin field

Lorsqu'un atome est placé dans un cristal, la présence des atomes voisins produit un champ électrique. Ce champ cristallin réduit la symétrie de rotation de l'ion libre et peut lever la dégénérescence du multiplet fondamental de l'atome : le champ cristallin force la distribution électronique à adopter la symétrie du site. En assimilant les atomes de l'environnement à des charges ponctuelles (modèle de point de charge) à des positions  $\vec{R}_j$ , le potentiel électrostatique ressenti par l'atome à la position  $\vec{r}$  est :

$$V_{CEF} = \sum_j V(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (\text{II.5})$$

et l'hamiltonien de champ cristallin  $H_{CEF}$  est alors :

$$H_{CEF} = \sum_i \sum_j q_i \cdot V(\vec{r}_i - \vec{R}_j) \quad (\text{II.6})$$

où  $q_i$  est la charge d'un électron au point  $\vec{r}_i$ .

L'effet du champ cristallin sur l'énergie des niveaux atomiques est effectif pour les atomes à couches internes incomplètes, typiquement les ions lanthanides. Le couplage spin-orbite est fort pour les électrons f des atomes de la série des lanthanides, c'est donc la dégénérescence  $(2J+1)$  du multiplet fondamental de moment angulaire total  $J$  qui est levée.

La levée de dégénérescence et la multiplicité des niveaux finaux est déterminée par la symétrie de l'hamiltonien II.6. En revanche, les écarts entre les niveaux dépendent des détails du potentiel de champ cristallin et des fonctions d'onde. Ils sont déterminés expérimentalement par des mesures de chaleur spécifique, susceptibilité, diffusion de neutrons, etc ...

Hutchings [65] donne une revue complète du calcul de la levée de dégénérescence par un champ cristallin dans le modèle de point de charge. Le calcul du potentiel cristallin peut être fait en coordonnées cartésiennes ou en terme d'harmoniques sphériques.

Pour déterminer la dégénérescence et la multiplicité des niveaux finaux, la méthode des opérateurs équivalents de Stevens est employée. Comme le champ cristallin est une perturbation faible et qu'on peut négliger les mélanges entre multiplets de  $J$  différents, on peut remplacer les termes du développement du potentiel cristallin par des opérateurs de moment angulaire  $J_x, J_y, J_z$  qui agissent dans l'espace des  $J$  (de dimension  $2J+1$ ) de la même manière que les coordonnées cartésiennes  $x, y, z$ . Prenons un exemple concret simple. Si le potentiel électrostatique contient le terme  $3z^2 - r^2$ , on trouvera dans le développement en opérateurs  $J_x, J_y, J_z$  le terme  $3J_z^2 - J(J+1)$ . Pour prendre en compte le fait que les  $J_i$  ne commutent pas, le développement en opérateur de Steven sera rendu symétrique.  $O_{yz}$  qui est l'opérateur équivalent de Steven de  $yz$  s'écrit ainsi :

$$yz \Rightarrow J_y J_z + J_z J_y = O_{yz}$$

Dans la cas du composé  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , l'hamiltonien de champ cristallin dans la formulation de Lea et al. [90] est :

$$H_{CEF} = W \cdot [x \cdot \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F(4)} + (1 - |x|) \cdot \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F(6)} + y \cdot \frac{O_6^2 - O_6^6}{F^t(6)}] \quad (\text{II.7})$$

où  $W$  est un facteur d'échelle et  $x$  est la proportion relative des termes d'ordre quatre et six du champ cristallin. On donne par exemple :

$$O_4^0 = 35J_z^4 - (30J(J+1) - 25)J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \propto \sum_i 35z_i^4 - 30z_i^2r_i^2 + 3r_i^4$$

où  $i$  correspond aux électrons de la couche incomplète de l'ion Pr. De manière générale, les équivalences en opérateurs de Steven se trouvent dans [65].

## II.3 Quadrupolar interaction

### Quadrupole :

De la même façon qu'un atome peut posséder des degrés de liberté magnétiques  $\vec{J}$ , il peut porter des degrés de liberté quadrupolaires électriques. Ils sont l'équivalent en mécanique quantique des moments quadrupolaires électriques qui sont produits par la distribution locale de charge  $\rho(\vec{r})$ . L'opérateur moment quadrupolaire est défini par :

$$Q_{ij} = \int (3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

On peut l'exprimer en opérateurs équivalents de Steven. Par exemple

$$Q(yz) \Rightarrow \frac{1}{2}(J_y J_z + J_z J_y)$$

Dans un environnement cubique, les cinq quadrupoles indépendants sont :  $2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2/\sqrt{3} = O_2^0$ ,  $J_x^2 - J_y^2 = O_2^2$ ,  $J_x J_y + J_y J_x = O_{xy}$ ,  $J_y J_z + J_z J_y = O_{yz}$ ,  $J_z J_x + J_x J_z = O_{zx}$ .

### Interaction entre quadrupoles :

De la même façon qu'un ordre magnétique peut apparaître suite à une interaction à deux ions de type  $\vec{J}_i \vec{J}_j$ , un ordre quadrupolaire peut se mettre en place grâce à une interaction à deux ions entre quadrupoles électriques. Dans les composés intermétalliques de terres rares, ces interactions s'établissent via les électrons de conduction et peuvent conduire à un ordre des moments quadrupolaires. L'hamiltonien d'interaction quadrupolaire s'exprime par :

$$H_Q = \sum_{ij} \sum_{k,l=1}^5 J_{ij}^{kl}(Q) Q_i^k Q_j^l$$

où  $Q_i^k$  est le moment quadrupolaire sur le site  $i$  et  $J_{ij}^{kl}(Q)$  est la constante d'interaction quadrupolaire. Cet hamiltonien peut être traité en champ moyen [82]. Les moments quadrupolaires peuvent s'ordonner ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement. Par exemple, PrPb<sub>3</sub> [110] et la skutterudite PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> présentent un ordre antiferroquadrupolaire. Nous verrons que c'est également le cas pour le composé PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.

### Interaction entre électron de conduction et quadrupole :

Les électrons de conduction interagissent avec les degrés de liberté quadrupolaire des électrons 4f (ou 5f) par diffusion élastique ou inélastique quadrupolaire ("Aspherical Coulomb scattering")

comme ils interagissent par échange avec les degrés de liberté magnétiques. Commençons par rappeler l'interaction d'échange entre électron de conduction et une impureté localisée. L'hamiltonien s'écrit :

$$H_{exch} = -2 \cdot J_{ex} \cdot (g_L - 1) \cdot \vec{J} \bullet \vec{s} \quad (\text{II.8})$$

$$= - \sum_{kk'} J_{ex} \cdot (g_L - 1) \cdot [J_z(a_{k'\uparrow}^\dagger a_{k\uparrow} - a_{k'\downarrow}^\dagger a_{k\downarrow}) + J_+ a_{k'\downarrow}^\dagger a_{k\uparrow} + J_- a_{k'\uparrow}^\dagger a_{k\downarrow}] \quad (\text{II.9})$$

où  $g_L$  est le facteur de Landé et  $J_{ex}$  est l'intégrale d'échange entre les électrons de conduction et un électron 4f. La composante de spin de l'impureté change sous l'action des opérateurs  $J_+$  et  $J_-$ . L'interaction d'échange ne conserve pas la symétrie par renversement du temps, l'amplitude de diffusion est donc de signe opposée pour des orientations opposées du spin des électrons de conduction.

Pour une diffusion quadrupolaire des électrons de conduction de type "s-d et d-s", l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{AC} = \sum_{k,k',\sigma} \sum_{m=-2}^2 Q_2 \cdot I_2(k', s; k, d) \cdot [y_2^m(\vec{J}) \cdot a_{k',s,\sigma}^\dagger a_{k,d,m,\sigma} + h.c.] \quad (\text{II.10})$$

où  $\sigma$  est le spin des électrons de conduction (qui ne varie pas au cours de la diffusion),  $y_2^M(\vec{J})$  est un opérateur de moment angulaire équivalent à l'harmonique sphérique  $Y_2^M(\vec{r})$ ,  $m$  est la projection du moment orbitale de l'électron de conduction  $d$ ,  $Q_2$  est proportionnel au moment quadrupolaire électrique,  $I_2$  est l'intégrale radiale. Lors de ce processus, le moment quadrupolaire de l'impureté change sous l'action des opérateurs  $y_2^M(\vec{J})$  (qui comportent des termes  $(J_z J_\pm)$ ,  $(J_\pm)^2$ ) [45]. Cette interaction conserve la symétrie par renversement du temps.

La diffusion élastique quadrupolaire est à l'origine de l'effet Kondo quadrupolaire décrit dans la section suivante. L'action des diffusions inélastiques magnétique et quadrupolaire sont visibles sur la résistivité. Elles ont été invoquées par Elliott [36] pour expliquer la dépendance en température de la résistivité des métaux de terres rares purs et reprises par Fisk et al. [38] pour le composé  $\text{PrB}_6$ . La population thermique des différents niveaux de champ cristallin et la différence de section efficace de diffusion élastique parmi ces niveaux vont aussi agir sur la dépendance en température de la résistivité.

## II.4 Mass enhancement

Dans les composés dits à fermions lourds, la masse effective des quasi-particules peut atteindre mille fois la masse de l'électron libre  $m_0$ . Ce phénomène est attribué à l'effet Kondo ([40] et ses références). L'effet Kondo est une conséquence de la diffusion d'électrons libres sur une impureté qui possède un degré de liberté interne quantique. L'effet Kondo fait intervenir le degré de liberté magnétique des terres rares et est une conséquence de l'hamiltonien II.8. Il est effectif à basse température lorsque l'interaction d'échange entre électrons de conduction et l'impureté est antiferromagnétique. Le spin de la terre rare est écranté par les électrons de conduction. Un pic dans la densité d'état au niveau de Fermi en résulte conduisant à une augmentation de la masse effective des quasi-particules. L'entropie portée par la terre rare est transférée au système des électrons de conduction. Une autre signature de l'effet Kondo est l'augmentation de la résistivité à basse température.

L'effet Kondo quadrupolaire a été proposé théoriquement par Cox [24]. Il est l'équivalent quadrupolaire de l'effet Kondo, i.e. il fait intervenir le degré de liberté quadrupolaire des terres rares. Les électrons de conduction écrantent l'asphéricité de la distribution de charge des électrons f de la terre rare. Ce phénomène est une conséquence de l'hamiltonien II.10. L'effet Kondo quadrupolaire est invoqué pour expliquer les comportements de Non-liquid de Fermi [25].

Les composés  $U_xY_{1-x}Pd_3$  ( $x < 0.25$ ) et  $U_xTh_{1-x}Ru_2Si_2$  ( $x = 0.03$ ) présentent des comportements compatibles avec un effet Kondo quadrupolaire. Ce dernier montre notamment un comportement non liquide de Fermi.

De manière générale, la masse effective des quasi-particules est renforcée par toute interaction des électrons de conduction avec des excitations de basse énergie (La vitesse des quasi-particules est alors ralentie). L'interaction avec les phonons n'augmente que faiblement la masse effective des quasi-particules, environ deux à trois fois seulement. La masse effective est alors donnée par :

$$\frac{m^*}{m_b} = 1 + \lambda$$

où  $\lambda$  est la constante de couplage électrons-phonons que l'on retrouve aussi en supraconductivité médiée par des phonons et  $m_b$  est la masse effective de bande. L'effet de mode de vibration localisé des atomes ("rattling") sera du même ordre de grandeur. Les fluctuations magnétiques sont aussi un mécanisme d'augmentation de  $m^*$  (typiquement une augmentation de deux à trois fois pour les composés à fermions lourds).

L'interaction des électrons de conduction avec les niveaux excités des électrons 4f d'une terre rare est aussi possible. Cette hypothèse est développée par Fulde et Jensen [47]. A température nulle, l'augmentation de masse effective par les excitons pour une terre rare ayant deux singulets séparés de  $\Delta_{CEF}$  comme niveaux de champ cristallin est donnée par [47] :

$$\frac{m^*}{m_b} = 1 + N(E_F) \cdot (g_L - 1)^2 \cdot I_{sf}^2 \frac{2 \cdot |M|^2}{\Delta_{CEF}} \quad (\text{II.11})$$

où  $M$  est la matrice couplant les deux niveaux de champ cristallin,  $N(E_F)$  est la densité d'état au niveau de Fermi,  $g_L$  est le facteur de Landé et  $I_{sf}$  est l'intégrale d'échange. Une augmentation substantielle de la masse effective peut avoir lieu pour de petites valeurs de  $\Delta_{CEF}$ .

## II.5 Superconductivity

### II.5-a Conventional superconductivity

Macroscopiquement l'état supraconducteur se caractérise par une résistance à la circulation de courant électrique nulle, et par l'exclusion hors de l'échantillon du champ magnétique appliqué lors de la transition supraconductrice (l'effet Meissner) [77]. La théorie microscopique de Bardeen-Cooper-Schrieffer BCS développée en 1957 [7] explique ces effets : sous l'action d'un potentiel attractif  $V(\vec{k}, \vec{k}')$  les électrons proche du niveau de Fermi de vecteurs d'onde et de spin opposés  $(\vec{k}, \uparrow)$  et  $(-\vec{k}, \downarrow)$  s'apparient deux par deux en paires de Cooper. Ils forment un condensat de Bose. Le mécanisme à l'origine du potentiel attractif est l'interaction électron-phonon : le premier électron émet un phonon virtuel qui est absorbé par le deuxième électron. Une image classique explique qu'une concentration d'ions positifs se produit à l'endroit du passage d'un électron chargé négativement. Puis, à cause de l'inertie des ions, cette concentration positive perdure suffisamment longtemps pour attirer un deuxième électron. Il s'agit d'une attraction retardée.

Dans le formalisme de Landau, à chaque point  $\vec{r}$  de l'échantillon supraconducteur, on peut définir **un paramètre d'ordre**  $\Psi(\vec{r})$ .  $\Psi(\vec{r})$  est l'amplitude de probabilité de trouver une paire de Cooper au point  $\vec{r}$ , i.e.

$$n_s(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$$

où  $n_s$  est la densité superfluide. Ce paramètre d'ordre est une fonction complexe  $\Psi = |\Psi|e^{i\theta}$ , l'état supraconducteur se caractérise par le fait que la phase relative des paires de Cooper est fixée. Il y a cohérence de phase et **la symétrie de jauge globale  $U(1)$  est brisée** à la transition

supraconductrice. A champ nul, la transition supraconductrice est du second ordre. Un saut en chaleur spécifique apparaîtra à  $T_c$ , température de transition supraconductrice.

Rappelons qu'en théorie BCS le terme électronique de la chaleur spécifique  $\gamma_{el}$ , la température supraconductrice  $T_c$  et le saut en chaleur spécifique  $\Delta C$  sont liés par :

$$\frac{\Delta C}{\gamma_{el} \cdot T_c} = 1.43 \quad (\text{II.12})$$

Un large saut en chaleur spécifique à la transition supraconductrice sera donc un signe d'une grande masse effective des quasi-particules.

Dès qu'un potentiel attractif entre électrons apparaît, **un gap supraconducteur**  $\Delta_s(\vec{k})$  s'ouvre dans le spectre des excitations. Les mesures thermodynamiques s'en trouvent fortement affectées, par exemple la chaleur spécifique supraconductrice a une dépendance en  $T$  exponentielle à basse température. Ce gap dépend de la direction de  $\vec{k}$  mais pour un supraconducteur conventionnel, il a la même symétrie que le groupe cristallin ce qui n'impose pas qu'il soit sphérique. Pour un supraconducteur propre,  $\Delta_s$  est proportionnel au module du paramètre d'ordre :

$$\Delta_s \propto |\Psi|$$

*Donc la symétrie du gap renseigne sur la symétrie de la fonction d'onde des paires de Cooper.*

**La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau** est très utile pour décrire l'état supraconducteur près de  $T_c$ . Comme pour toute transition du second ordre, le paramètre d'ordre devient nul lorsque le système passe dans l'état normal et il est possible de développer l'énergie libre du système en puissance de  $|\Psi|^2$  près de  $T_c$  :

$$F_s = F_n + a |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \cdot b \cdot |\Psi|^4 + \dots \quad (\text{II.13})$$

où  $a$  et  $b$  sont complètement liés aux paramètres de la théorie microscopique.

Deux longueurs caractérisent l'état supraconducteur : **la longueur de cohérence**  $\xi$  et **la longueur de pénétration**  $\lambda$ . A température nulle, elles sont données par :

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta_{s0}} \quad (\text{II.14})$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^* \cdot c^2}{4\pi \cdot n_s \cdot e^2}} \quad (\text{II.15})$$

où  $v_F$  est la vitesse de Fermi,  $\Delta_{s0}$  est la gap supraconducteur à température nulle,  $m^*$  est la masse effective,  $n_s$  est la densité superfluide.  $\xi_0$  est un ordre de grandeur de la taille des paires de Cooper. Elle vaut environ 10000Å pour les supraconducteurs classiques et 100Å pour les supraconducteurs à fermions lourds.  $\lambda$  est la longueur de pénétration du champ magnétique. Une description de la supraconductivité de type I et II et de l'état mixte se trouve au chapitre VIII.

Cet état supraconducteur est supprimé par l'application d'un champ magnétique. Nous expliquons les différents phénomènes déterminant la ligne de transition Normal-Supraconducteur sous champ magnétique au chapitre VII.

### Effet de la diffusion inélastique quadrupolaire sur la température critique :

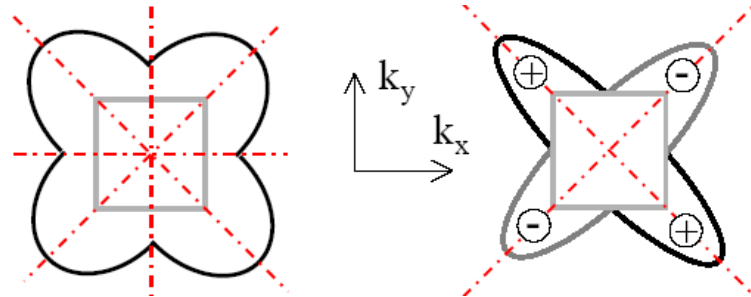
Il est bien connu que les effets sur la supraconductivité conventionnelle de la *diffusion élastique* des électrons de conduction sur des impuretés magnétiques et non magnétiques sont complètement différents. La première diminue  $T_c$  par un effet de brisure de paires de Cooper tandis que la

deuxième n'a pratiquement aucun effet sur  $T_c$ . Fulde et al. [45] s'intéressent aux effets des impuretés magnétiques ou non magnétiques avec des niveaux de champ cristallin. Il calcule alors les effets de la *diffusion inélastique* magnétique et quadrupolaire des électrons de conduction sur ces impuretés (les électrons 4f passent d'un état  $i$  à un état  $j$  d'énergies différentes), impuretés qui peuvent bien sûr faire partie du réseau (comme les ions Pr dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ). Il apparaît que la diffusion inélastique magnétique réduit la température critique mais que la diffusion inélastique quadrupolaire, au contraire, renforce l'appariement en paires de Cooper. Ce renforcement provient de l'échange entre deux électrons d'un exciton de l'impureté (c'est donc un mécanisme de supraconductivité excitonique). La balance entre ces deux effets antagonistes va dépendre du schéma des niveaux de champ cristallin, notamment des éléments de matrice entre les états de la terre rare (valeurs de  $\langle i | J | j \rangle$  et  $\langle i | Q | j \rangle$  et donc des règles de sélection) ainsi que du gap en énergie entre les états  $i$  et  $j$ . Fulde et al. notent que cette augmentation de  $T_c$  est rendue possible par la conservation de la symétrie par renversement du temps lors du processus de diffusion inélastique quadrupolaire.

Un exemple concret dans la série de composés  $(\text{La}_{1-n}\text{Pr}_n)\text{Sn}_3$  [92] a montré l'effet d'appariement de la diffusion inélastique quadrupolaire.  $T_c$  diminue lorsque le taux de substitution des atomes praséodyme,  $n$ , sur le site du lanthane dans  $(\text{La}_{1-n}\text{Pr}_n)\text{Sn}_3$  augmente. Cette diminution est due à la diffusion magnétique des électrons de conduction sur les ions praséodymes. Cependant  $T_c(n)$  ne chute pas aussi rapidement qu'attendu : la diminution de  $T_c$  est en partie compensée par l'effet de la diffusion inélastique quadrupolaire. Aucun exemple d'une augmentation de  $T_c$  par substitution sur le site de l'atome à couche f vide (La) par une terre rare à couche f partiellement remplie n'est avéré : l'effet de la diffusion inélastique magnétique a toujours été dominant jusqu'à maintenant.  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  pourrait être le premier exemple d'un composé dans lequel la diffusion inélastique quadrupolaire est dominante.

### II.5-b Non conventional superconductivity

**Par définition**, un supraconducteur est dit non conventionnel [108], [138] lorsque la symétrie de son paramètre d'ordre est plus basse que  $T \otimes G$  où  $T$  est le groupe de symétrie de renversement du temps et  $G$  est le groupe de symétrie ponctuelle du cristal. En entrant en phase supraconductrice, un supraconducteur non conventionnel brise une symétrie supplémentaire à celle de l'invariance de jauge globale. Le groupe de l'état supraconducteur conventionnel ou de type  $s$  est  $T \otimes G$ . Un mécanisme d'appariement par les phonons n'implique pas que la supraconductivité soit conventionnelle.



**FIG. II.1:** Exemple d'un gap supraconducteur conventionnel (à gauche) et non conventionnel (à droite). La surface de Fermi en gris clair est carrée (symétrie  $D_4$ ). À gauche : le gap supraconducteur en noir a la même symétrie que la surface de Fermi, bien qu'anisotrope, il s'agit d'un gap de type  $s$  (symétrie  $A_{1g}$ ). À droite : la phase du gap change de signe  $\pm$ . Le gap a perdu les symétries selon les axes  $\vec{k}_x$  et  $\vec{k}_y$ . Le gap a une symétrie plus basse que celle du réseau : c'est un gap non conventionnel (symétrie  $B_2$ ). Le gap s'annule au changement de signe de la phase créant des zéros dans le gap et donc la possibilité d'excitations de basses énergies.



La figure II.1 illustre dans l'espace des  $\vec{k}$  le cas d'un gap supraconducteur conventionnel qui a la même symétrie que la surface de Fermi (carrée ici) et le cas d'un gap non conventionnel dont la phase change (signe  $\pm$ ) et qui perd ainsi les axes de symétrie  $k_y$  et  $k_x$ . Le changement du signe de la phase impose **des zéros dans le gap**. De manière générale, dans un supraconducteur non conventionnel, le gap dans le spectre des excitations peut avoir des points ou des lignes de zéros dans certaines directions de l'espace des  $\vec{k}$ . Si de tels zéros existent dans le gap, des **excitations de basse énergie** sont autorisées. Alors les quantités physiques peuvent avoir des comportements en  $T$  qui diffèrent de ce qu'un supraconducteur conventionnel arbore. Par exemple, à température nulle, la densité d'état varie comme  $E$  ou  $E^2$  au lieu d'être nulle jusqu'à  $\Delta_s$  et la chaleur spécifique ne varie plus exponentiellement mais en puissance de  $T$ . Le tableau II.1 donne les lois de puissance attendues en chaleur spécifique. On voit que si la gap comporte des points de zéro, la chaleur spécifique augmente moins rapidement que si il comporte des lignes de zéros : le nombre de nouveaux états accessibles en passant de  $T$  à  $T + \delta T$  est plus important avec des lignes de zéros.

forme du gap $\Delta_s(\vec{k})$	chaleur spécifique à basse température
gap ouvert	$e^{-\Delta_{s0}/T}$
point de zéro dans le gap	$T^3$
ligne de zéro dans le gap	$T^2$

**TAB. II.1:** *Dépendance à basse température de la chaleur spécifique en fonction de  $T$  pour différente topologie du gap supraconducteur.*

Le paramètre d'ordre supraconducteur doit appartenir à l'une des représentations irréductibles  $\Gamma$  du groupe ponctuel du cristal  $G$ . Les représentations irréductibles du composé  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sont calculées dans le cadre du groupe ponctuel  $T_h$  par Sergienko et Curnoe [130]. De manière générale, on les obtient en utilisant la théorie des groupes [52, 51].

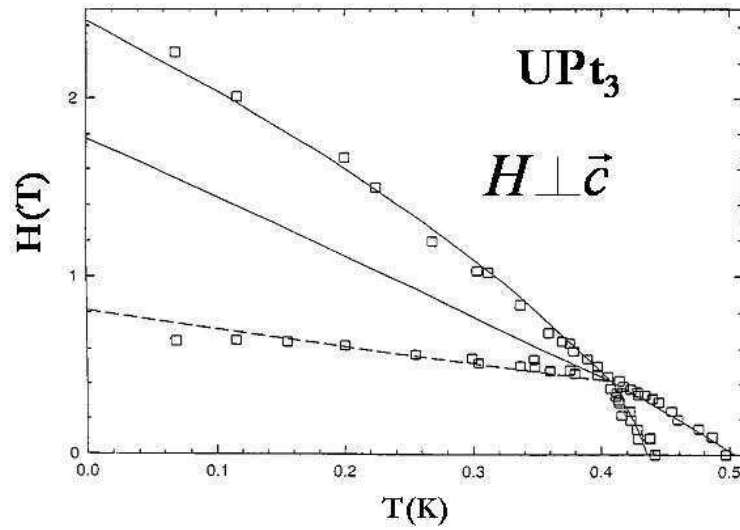
La fonction d'onde des paires de Cooper comporte aussi une **partie de spin**. Les spins des paires de Cooper ne sont pas forcément opposés comme c'est le cas pour la supraconductivité de type  $s$ . En l'absence de couplage spin-orbite et dans un milieu isotrope, le spin  $S$  et le moment orbital  $L$  sont de bons nombres quantiques. Dans un cristal, ce n'est plus le cas mais si le cristal possède un centre d'inversion de symétrie, il est possible de classer la partie de spin de la fonction d'onde en terme de pseudo-spin et la partie orbitale en fonction de sa parité. Il arrive parfois néanmoins que les notations des systèmes isotropes, à savoir  $S$  pour la partie spin et  $L$  pour la partie orbitale, soient conservées. De manière plus rigoureuse, on dit que le paramètre d'ordre appartient à la représentation irréductible  $\Gamma_g$  ou  $\Gamma_u$  pour respectivement une fonction d'onde paire et impaire. Et il faut parler de pseudo-spin et non plus de spin. La fonction d'onde totale des paires de Cooper doit être antisymétrique sous échange des deux électrons. Ainsi, si la partie orbitale est paire ( $L = 0, 2 \dots$  soit pour une supraconductivité de type  $s, d, \dots$ ), l'état de spin sera singulet, i.e.  $S = 0$  soit  $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ . A l'inverse, si  $L = 1$  soit pour une supraconductivité de type  $p$ , l'état de spin sera triplet soit  $S = 1$  avec comme état de spin possibles :

$$\begin{aligned}
 S_z = 1 &\Rightarrow |\uparrow\uparrow\rangle \\
 S_z = -1 &\Rightarrow |\downarrow\downarrow\rangle \\
 S_z = 0 &\Rightarrow |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle
 \end{aligned}$$

Pour un supraconducteur triplet, on définit un vecteur  $\vec{d}(\vec{k})$  qui détermine complètement l'état supraconducteur et qui est perpendiculaire à la direction de spin, i.e.  $\vec{d} \bullet \vec{S} = 0$ . Un des moyens pour tester la parité de la fonction d'onde est de regarder l'état du spin des paires de Cooper. Pour un

état pair, une limitation paramagnétique doit apparaître à basse température dans le second champ critique  $H_{c2}(T)$  (Cf. section VII.1-b). Une mesure du déplacement de Knight ("Knight shift") en résonance magnétique nucléaire donne aussi une indication de la susceptibilité de Pauli dans la phase condensée et donc sur l'état du spin des paires de Cooper.

**Supraconductivité multiphase** L'existence des plusieurs phases supraconductrices dans un système est un phénomène rare, seuls trois exemples sont connus : celui du liquide  $^3\text{He}$  superfluide, et ceux des solides  $\text{UPt}_3$  et  $\text{UBe}_{13}$  dopé au thorium. Une revue complète sur le composé  $\text{UPt}_3$  est proposée par Joynt et al. [74] et sur le superfluide  $^3\text{He}$  par Leggett [91]. Par exemple,  $\text{UPt}_3$  a un diagramme de phase complexe avec trois phases supraconductrices distinctes dans le plan  $(H, T)$  (Cf. figure II.2). Sous pression, les deux phases fusionnent. Elles se comportent donc différemment sous l'effet du champ magnétique et de la pression.



**FIG. II.2:** Diagramme de phase supraconducteur d' $\text{UPt}_3$  sous champ magnétique appliqué selon  $\vec{c}$ , extrait de [74] et ses références. Trois phases supraconductrices distinctes sont présentes.

Les transitions supraconductrices successives seront caractérisées par plusieurs sauts en chaleur spécifique à chaque transition de phase. Pour comprendre l'origine supraconductrice multiphasée, nous reprenons la discussion de Mineev et al. [108] pour une paire d'électrons. Sans se soucier des symétries du cristal, dans un système isotrope, le potentiel d'appariement en paires de Cooper se développe en harmoniques sphériques :

$$V(\vec{k} - \vec{k}') = \sum_{l=0}^{\infty} V_l(k, k') \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}(\hat{k}) \cdot Y_{lm}^*(\hat{k}') \quad (\text{II.16})$$

où  $\hat{k} = k/k_F$ . A chaque valeur du moment angulaire orbital  $l$  du développement en harmoniques sphériques correspond un état propre de la partie orbitale de la fonction d'onde de la paire :

$$g_l(\vec{k}) = \sum_{m=-l}^{m=l} a_{lm}(\vec{k}) \cdot Y_{lm}(\hat{k}) \quad (\text{II.17})$$

avec une valeur du gap supraconducteur donc de température de transition supraconductrice associée. Ce résultat se généralise pour un système à  $N$  électrons. Un état propre de même  $l$  mais avec

des coefficients  $a_{lm}(\vec{k})$  différents dans l'équation II.17 aura la même température critique. L'état supraconducteur réalisé sera celui qui minimise l'énergie libre. Elle s'exprime en fonction de l'ensemble des coefficients ( $a_{lm}$ ) qui, par définition, constituent le paramètre d'ordre.

Le passage au milieu cristallin utilise la théorie des groupes. Le paramètre moment orbital angulaire  $l$  en symétrie sphérique est équivalent à la représentation irréductible  $\Gamma$  du groupe ponctuel cristallographique. Tous les états supraconducteurs qui correspondent à une représentation irréductible du groupe de l'état normal ont la même température critique :  $T_c = T_c(\Gamma)$ . La fonction d'onde orbital se développe alors sur une base de la représentation irréductible ( $\Psi_i^\Gamma$ ) :

$$g(\vec{k}) = \sum_{i=1}^{d_\Gamma} \eta_i \cdot \Psi_i^\Gamma(\hat{k})$$

où  $d_\Gamma$  est la dimension de la représentation irréductible et les coefficients  $\eta_i$  sont l'équivalent des coefficients  $a_{lm}$ .

A partir de là, nous pouvons comprendre comment une double transition supraconductrice, i.e. un changement d'état supraconducteur apparaît :

- si deux états supraconducteurs de paramètre d'ordre appartenant à deux représentations irréductibles différentes  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  sont pratiquement dégénérés soit s'ils ont des températures critiques proches, l'un ou l'autre phase peut être stabilisé (avoir l'énergie libre associée la plus faible) selon le lieu dans l'espace  $(T, H, P)$ . La symétrie du gap sera alors différente dans les deux phases. Et au moins l'un des états supraconducteur est non conventionnel. Cette hypothèse a été proposée dans le cas du composé  $U_{1-x}Th_xBe_{13}$  [138].
- on suppose maintenant que les températures critiques des autres représentations irréductibles sont bien plus élevées. Une des représentations irréductibles  $\Gamma$  est dominante. Supposons que la fonction d'onde  $g_\Gamma$  est multi-dimensionnelle, i.e. si elle a plusieurs coefficients  $\eta_i$  non nuls. Un paramètre extérieur, comme la présence d'un ordre magnétique ou d'une contrainte uniaxial va diminuer la symétrie. Alors les états initialement dégénérés (calculés en ne prenant en compte que la symétrie cristalline) n'ont plus la même symétrie et ont donc des  $T_c$  différentes. Une succession de deux transitions supraconductrices du deuxième ordre peut avoir lieu. L'apparition de cette nouvelle brisure de symétrie par un paramètre externe ne peut conduire à une transition supraconductrice supplémentaire que pour un paramètre d'ordre multidimensionnel. Ce paramètre d'ordre est donc non conventionnel.  $UPt_3$  serait un exemple de cette possibilité : la levée de dégénérescence provient du faible ordre antiferromagnétique ( $\mu = 0.01\mu_B$  par atome d'uranium) qui apparaît en dessous de  $T_N = 5\text{ K}$ .

**Origine de la supraconductivité** Sans rentrer dans les détails, nous donnons ici un aperçu des différents mécanismes pouvant conduire à un état supraconducteur. Abrikosov ([2], p. 373) donne une introduction des mécanismes possibles de la supraconductivité :

Soit  $A$  un système "transmetteur", de manière générale l'interaction entre les électrons par l'intermédiaire du système  $A$  peut s'écrire :

$$\mathbf{e}_1 + \mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{e}'_1 + \mathbf{A}^*, \quad \mathbf{e}_2 + \mathbf{A}^* \longrightarrow \mathbf{e}'_2 + \mathbf{A}$$

où  $\mathbf{A}$  est l'état de base du système et  $\mathbf{A}^*$  est l'état excité du système,  $\mathbf{e}_i$  est un électron d'impulsion  $\vec{p}_i$ . Le résultat de cette double réaction est que le système  $A$  revient à son état initial non excité et que

l'impulsion des électrons 1 et 2 change. *Cette interaction entre électrons est forcément attractive.* Si l'interaction n'est pas trop forte, la température de transition supraconductrice s'exprime comme :

$$T_c \propto \Delta E \cdot e^{\frac{-1}{\lambda}}$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les états  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{A}^*$  et  $\lambda$  dépend de l'interaction des électrons avec le système  $A$ .

La supraconductivité médiée par des phonons rentre évidemment dans le cadre de ce modèle mais d'autres origines à l'appariement sont avancées (cette liste n'est pas exhaustive) :

- le mécanisme d'appariement peut inclure des fluctuation magnétiques (ferro ou antiferro) existant près d'un ordre magnétique [100] (ex :  $^3He$ , haut- $T_c$ , fermions lourds). Dans ces derniers systèmes, à fermions lourds, L'hypothèse d'un lien entre l'interaction qui engendre l'augmentation de masse effective et celle qui forme les paires de Cooper est clairement posée, notamment à cause de la proximité des phases supraconductrices et magnétiques (par exemple, une poche supraconductrice apparaît sous pression près du point critique quantique ( $T_N \Rightarrow 0$ ) dans le composé  $CeIn_3$  [151])
- de manière analogue, près d'une phase quadrupolaire ordonnée, des fluctuations quadrupolaires persistent et peuvent apparier les électrons en paires de Cooper [109]
- des fluctuations de valence sont aussi évoquées comme mécanisme d'appariement. Une belle preuve de leurs interventions dans la supraconductivité est donnée expérimentalement par Holmes et al. [61] pour le composé  $CeCu_2Si_2$  qui présente une augmentation de  $T_c$  sous pression près de l'instabilité de valence. Miyake et al. [104] fournissent une explication théorique.
- le système transmetteur  $A$  peut être constitué d'électrons séparés des électrons de conduction. On appelle les excitations d'un tel système des excitons : le mécanisme de supraconductivité est dit mécanisme excitonique. La supraconductivité serait alors due à un échange de ces excitons (création-annihilation). Pour  $PrOs_4Sb_{12}$ , les excitons pourraient être le résultat de la présence d'un niveau excité de basse énergie pour les électrons 4f des ions Pr et de l'interaction quadrupolaire entre sites de Pr
- un système à deux niveaux est également envisageables : il pourrait s'agir pour  $PrOs_4Sb_{12}$  des atomes praséodymes qui possèdent deux position énergétiquement quasiment équivalentes. Les atomes Pr pourraient par effet tunnel passer d'une position à l'autre, d'un état fondamental  $\mathbf{A}$  à un état excité  $\mathbf{A}^*$  (position décentrée).

# The filled skutterudite compound $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

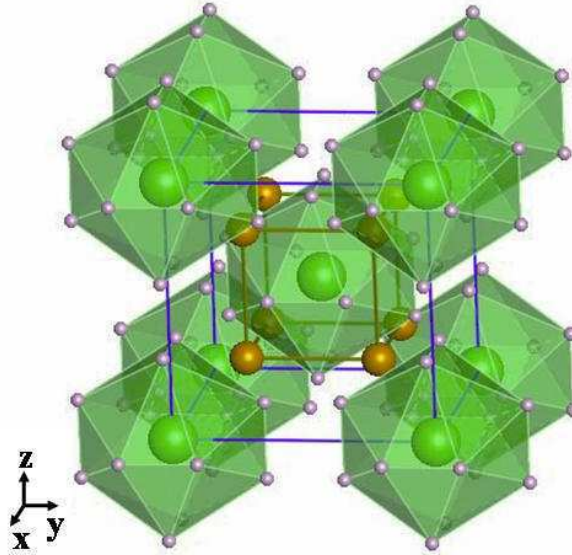
*L'état de l'art concernant l'étude du composé  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est exposé. Nous montrons les avancées acquises comme la connaissance de l'état de base des ions praséodymes  $\Gamma_1$  et le caractère fermions lourds. Les questions encore ouvertes sont l'origine de la renormalisation de la masse effective des quasi-particules, l'origine de la supraconductivité et son caractère non-conventionnel et la nature intrinsèque ou extrinsèque de la double transition supraconductrice.*

## Chapitre III

# The filled skutterudite compound $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

### III.1 Crystal structure

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  appartient à la famille des skutterudites remplies ("filled skutterudite"). Il cristallise dans une structure cubique centrée visible sur la figure III.1. Le groupe d'espace est  $\text{Im}\bar{3}$  et le groupe ponctuel est  $T_h$ . Le paramètre de maille est de  $9.31\text{\AA}$ . La terre rare praséodyme Pr (en vert, en  $(0,0,0)$  et  $(0.5,0.5,0.5)$ ) remplit les cages icosaédriques d'antimoine Sb (en violet, en  $(0,0.156,0.340)$  et équivalents), les atomes d'osmium Os sont en orange et sont aux positions  $(0.25,0.25,0.25)$  et leurs équivalents. La distance minimum entre les praséodymes est  $8.07\text{\AA}$ . La masse molaire est  $2363\text{ g/mol}$ . Le volume molaire est  $242.3 \cdot 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}_{Pr}$  et la densité massique est de  $9.75\text{ g/cm}^3$ .

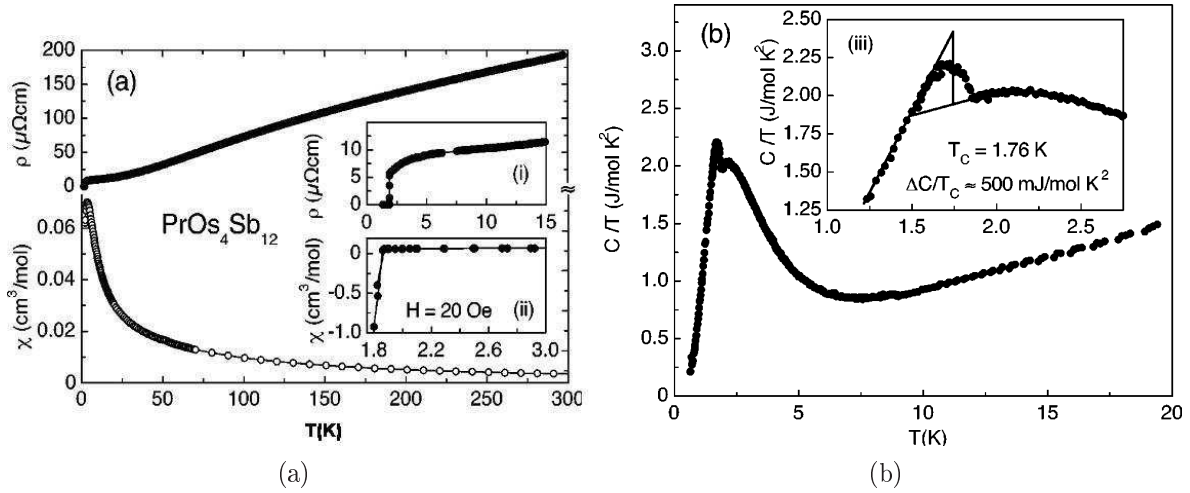


**FIG. III.1:** Structure cristallographique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Le paramètre de maille est  $9.31\text{\AA}$ . Les atomes en vert représentent les ions Pr qui remplissent les cages icosaédriques d'antimoine (boules violettes). Les atomes d'osmium sont symbolisés par les boules oranges. Le groupe ponctuel est  $T_h$ .

### III.2 Main properties

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est le premier composé à base de praséodyme à fermions lourds et supraconducteur. Sous champ magnétique au-dessus de 4.5 T apparaît une phase antiferro-quadrupolaire.

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  a été synthétisé pour la première fois en 1980 par Braun et al. [14] et redécouvert par Bauer et al. en 2002 [9] pour ses propriétés physiques remarquables. Il a suscité depuis un intérêt considérable (71 publications en trois ans). Ce composé est un métal. Bauer et al. ont mis en évidence sa supraconductivité avec une température de transition supraconductrice  $T_c \sim 1.85\text{K}$  par une mesure de résistivité et par une mesure de susceptibilité (Cf. figure III.2(a)). Le second champ critique à basse température est de 2.3 T.

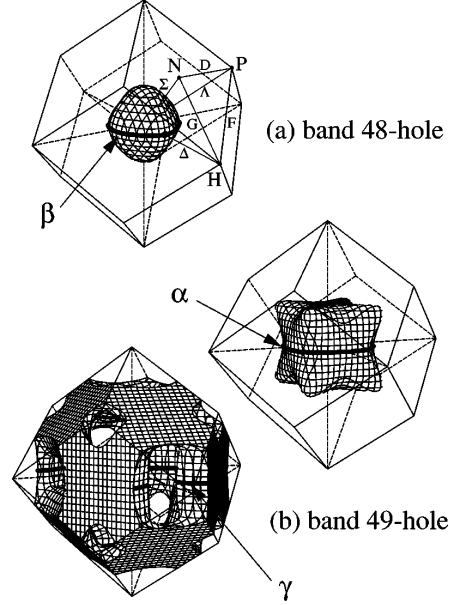


**FIG. III.2:** (a) : Résistivité  $\rho$  et susceptibilité  $\chi$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  mesurées par Bauer et al. [9]. Le caractère métallique apparaît ainsi que la supraconductivité à  $T_c \sim 1.85\text{ K}$ .  $\chi$  sature à basse température indiquant un état de base des ions praséodyme non magnétique. (b) : Chaleur spécifique  $C$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  mesurée par Bauer et al. [9]. Le caractère fermion lourd apparaît à travers le large saut en  $C$  à la transition supraconductrice. Une large anomalie Schottky avec un maximum à  $\sim 2\text{ K}$  est le signe de la présence d'un niveau de champ cristallin des ions praséodymes de basse énergie.

Bauer et al. ont mesuré un saut à la transition supraconductrice de  $\Delta C/T_c = 500\text{ mJ/mol.K}^2$  prouvant l'implication de quasi-particules lourds dans la supraconductivité et ont estimé  $\gamma_{el}$  à  $350\text{ mJ/mol.K}^2$  en utilisant la relation BSC en couplage faible  $\Delta C/\gamma_{el} \cdot T_c = 1.43$  (Cf. figure III.2(b)). Ils ont suivi la transition supraconductrice par une mesure de résistivité sous champ magnétique. Ils ont extrait de la pente près de  $T_c$  du second champ critique  $H_{c2}(T)$  une évaluation de la masse des quasi-particules  $m^* \sim 50 \cdot m_e$  soit  $\gamma_{el} \sim 350\text{ mJ/mol.K}^2$ . Plus récemment, Maple et al. [98] ont rapporté un saut en chaleur spécifique  $\Delta C/T_c = 630\text{ mJ/mol.K}^2$  et ont estimé  $\gamma_{el}$  à  $440\text{ mJ/mol.K}^2$ . La valeur de  $\gamma_{el}$  n'est pas encore bien connue mais le caractère fermion lourd de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est lui bien établi.

Par effet de Haas-van Alpen, Sugawara et al. ont reconstruit la surface de Fermi visible sur la figure III.3 et l'ont comparée avec le calcul de la structure de bandes de Harima et al. (méthode LDA+U, [56]). Trois feuilles de la surface de Fermi, dont deux fermées et pratiquement sphériques et une multi-connectée, ont été mises en évidence expérimentalement et en accord avec le calcul. Les masses mesurées dHvA sont comprises entre  $2.4$  et  $7.6\text{ }m_0$ , dépassant largement les valeurs calculées ( $0.65\text{-}2.5\text{ }m_0$ ) mais conduisant à un terme électronique en chaleur spécifique de seulement

150 mJ/mol.K<sup>2</sup>, soit plus petite que l'estimation par chaleur spécifique d'au moins un facteur deux. La dépendance angulaire des fréquences de Haas-van Alphen est très similaire à celle du composé sans électrons 4f  $LaOs_4Sb_{12}$  indiquant l'analogie des topologies des surfaces de Fermi des deux composés et prouvant le caractère *localisé* des électrons 4f.



**FIG. III.3:** Surface de Fermi de  $PrOs_4Sb_{12}$  mesurée par Sugawara et al. [140] et calculée par Harima et al. [56].

Par application d'un champ magnétique, Aoki et al. [4] et Vollmer et al. [150] via une mesure de chaleur spécifique ainsi que Ho et al. [60] par une mesure de résistivité révèlent l'existence d'une phase ordonnée au-delà de 4.5 T. Le diagramme de phase sous champ a ensuite été établi complètement par Tayama et al. [146] et Sakakibara et al. [124] par des mesures d'aimantation. La figure III.4(a) montre ce diagramme. Cette phase est liée à la formation d'un pseudo-doublet à partir des deux premiers niveaux de champ cristallin des ions Pr (Cf. section suivante) qui se croisent sous champ magnétique.

La nature de cette phase a été étudiée par Kohgi et al. [82] grâce à une mesure de diffraction de neutrons sous champ magnétique. Il s'agit d'une phase antiferro-quadrupolaire de paramètre d'ordre  $O_{yz}$  et de vecteur d'ordre  $\vec{k} = (100)$ . Les distributions de charges autour des ions Pr sont ordonnées antiferromagnétiquement comme représenté figure III.4(b). Un petit moment antiferromagnétique de  $\mu_{AF} = 0.025\mu_B$  est induit le long de [010] sous un champ magnétique de 8 T parallèle à [100].

### III.3 The praseodymium ion

#### Niveaux de champ cristallin :

Les ions Praséodymes sont sous forme trivalente  $Pr^{3+}$  comme l'a montré une mesure de spectroscopie d'absorption X (XAFS) par Cao et al. [19]. Chaque ion Pr porte alors deux électrons ( $4f^2$ ). Les règles de Hund donnent alors un moment angulaire total pour les ions Pr,  $J$ , égal à 4. Sous l'effet du champ cristallin, la dégénérescence  $2J + 1 = 9$  est levée.



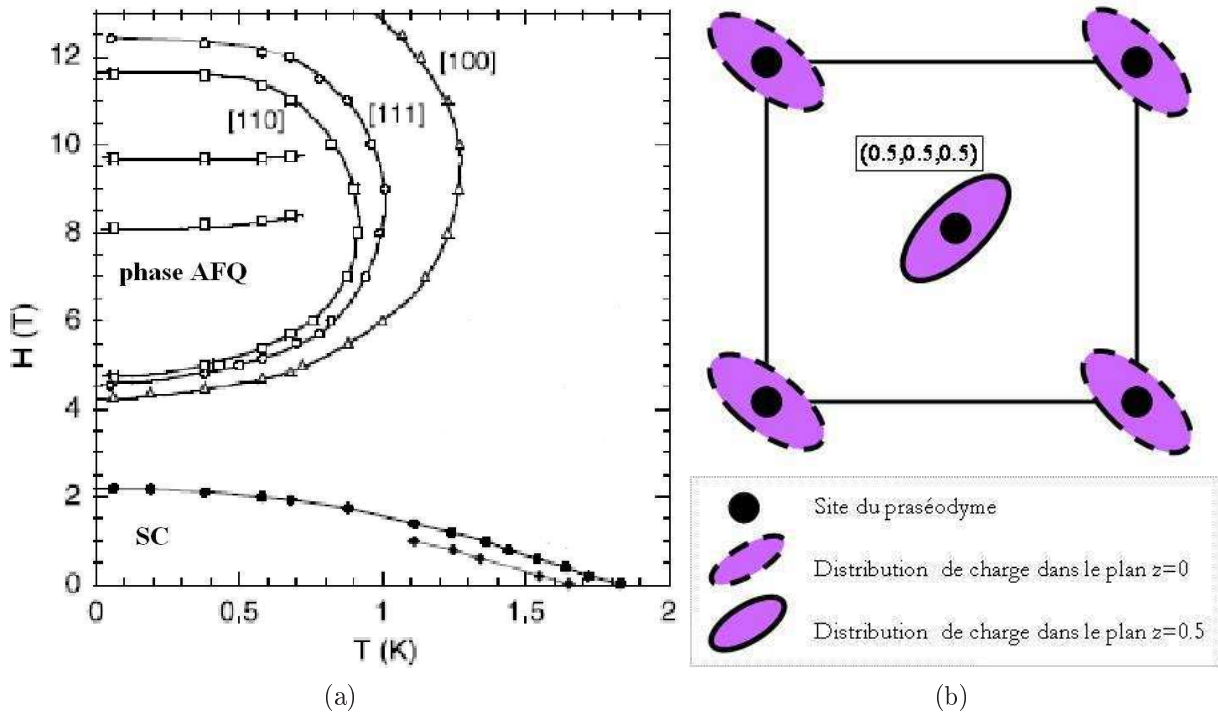


FIG. III.4: (a) : Diagramme de phase de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sous champ magnétique établi grâce à des mesures d'aimantation par Tayama et al. [146] et Sakakibara et al. [124]. Au-dessus de 4.5 T apparaît une phase antiferro-quadrupolaire. (b) : Schéma des distributions de charges ordonnées dans la phase anti-ferro-quadrupolaire induite sous champ magnétique.

La symétrie ponctuelle des ions praséodymes est  $T_h$ . Elle est schématisée figure III.5(a). Cette symétrie cubique n'a pas d'axe de rotation d'ordre 4. Ainsi lorsque l'un des axes est fixé, par exemple par application d'un champ magnétique selon cet axe, les deux autres axes ne sont plus équivalents (Cf. figure III.5(b)). Si le champ magnétique tend vers zéro, l'anisotropie tend aussi à s'annuler.

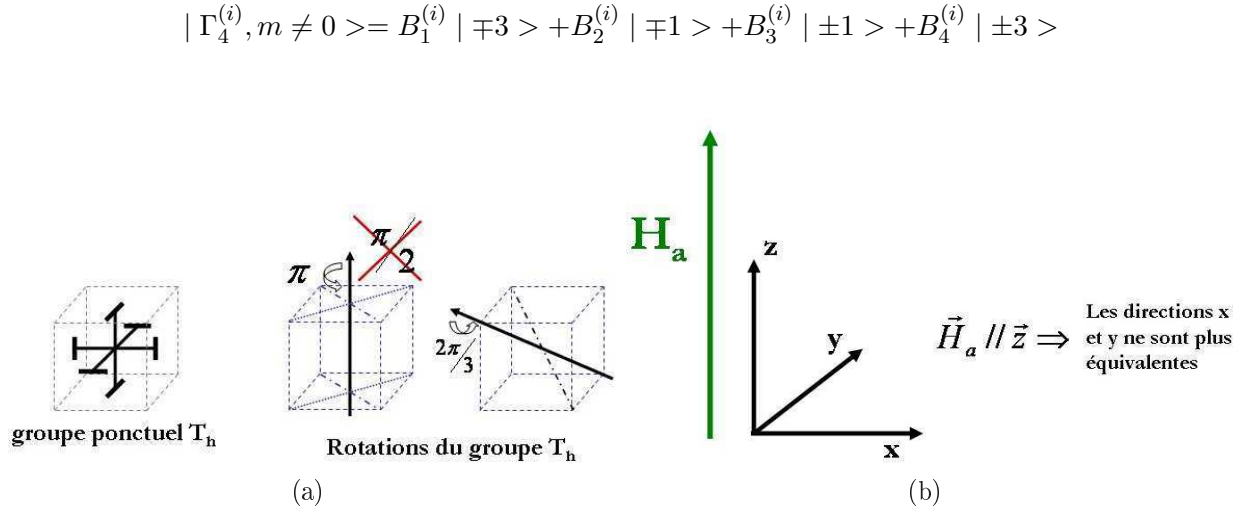
Dans le formalisme des opérateurs de Steven, l'hamiltonien du champ cristallin en symétrie  $T_h$  s'écrit :

$$H_{CEF} = W \cdot \left[ x \cdot \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F(4)} + (1 - |x|) \cdot \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F(6)} + y \cdot \frac{O_6^2 - O_6^6}{F^t(6)} \right] \quad (\text{III.1})$$

La symétrie  $T_h$  se différencie de la symétrie  $O_h$  par l'ajout du dernier terme (multiplié par  $y$ ). Takegahara et al. [145] calculent que dans la symétrie  $T_h$  les 4 états possibles pour les ions Pr sont :

- un singulet non magnétique  $\Gamma_1$
- un doublet non magnétique  $\Gamma_{23}$
- deux triplets magnétiques  $\Gamma_4^{(2)}$  et  $\Gamma_4^{(1)}$

$$\begin{aligned} |\Gamma_1, J_z = 0\rangle &= \frac{\sqrt{30}}{12} (|J_z = +4\rangle + |-4\rangle) + \frac{\sqrt{21}}{6} |0\rangle \\ |\Gamma_{23}^+, 0\rangle &= \sqrt{\frac{7}{24}} (|+4\rangle + |-4\rangle) - \sqrt{\frac{5}{24}} |0\rangle \quad \text{et} \quad |\Gamma_{23}^-, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (|+2\rangle + |-2\rangle) \\ |\Gamma_4^{(i)}, 0\rangle &= A_1^{(i)} (|-4\rangle - |+4\rangle) + A_2^{(i)} (|-2\rangle - |+2\rangle) \end{aligned}$$



**FIG. III.5:** (a) : A gauche : Représentation de la symétrie du groupe  $T_h$ . Pour visualiser cette symétrie sur la structure du réseau figure III.1, on pourra assimiler, dans un icosaèdre en antimoine, une petite barre noire à la ligne entre deux atomes d'antimoine du même icosaèdre et selon l'un des axes cristallographiques. A droite : la rotation d'angle  $\pi$  selon  $[100]$  et d'angle  $2\pi/3$  selon  $[111]$  font partie des rotations du groupe  $T_h$ , la rotation d'angle  $\pi/2$  selon  $[100]$  n'en fait pas parti. (b) : Conséquence de la symétrie  $T_h$  : bien que le groupe soit cubique, lorsque l'un des axes cristallographiques est fixé (par exemple par application d'un champ magnétique), les deux autres axes cristallographiques ne sont plus équivalents.

En effet, le dernier terme de l'hamiltonien III.1 mélange les états  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  de la symétrie  $O_h$  :  $y = 0 \Rightarrow \Gamma_4^{(1)} = \Gamma_4$  et  $\Gamma_4^{(2)} = \Gamma_5$ . Pour  $y$  non nul, les états  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  se mélangent pour donner deux états  $\Gamma_4^{(1)}$  et  $\Gamma_4^{(2)}$ .

$$|\Gamma_4^{(2)}, m\rangle = \sqrt{1-d^2} |\Gamma_5, m\rangle + d |\Gamma_4, m\rangle$$

où  $y$  et  $d$  sont liés [133] :  $y = 0$  implique  $d = 0$ . Plus  $y$  est grand, plus l'écart en énergie entre ces deux états est grand. Les règles de sélection habituelles pour un cristal cubique ne s'appliquent plus [134]. Notamment, l'élément de matrice dipolaire entre  $\Gamma_1$  et le nouvel état  $\Gamma_4^{(2)}$  n'est plus nul :  $|\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_5 \rangle|^2 = 0$  mais  $|\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_4^{(2)} \rangle|^2 \neq 0$  parce que  $\Gamma_4^{(2)}$  a certaines composantes de  $\Gamma_4$  et  $|\langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_4 \rangle|^2 = 6.67$ . Les états  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_{23}$  sont les mêmes que  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$  en symétrie  $O_h$  : ils ne sont pas affectés par le dernier terme de l'hamiltonien III.1. Le tableau III.1 résume les correspondances des notations utilisées dans la littérature entre les états en symétrie  $O_h$  et  $T_h$ .

Le calcul à partir de l'hamiltonien III.1 fournit les états possibles et leurs dégénérescences mais pas leur position en énergie. Ce sont les résultats expérimentaux qui nous renseignent sur ce point. La susceptibilité  $\chi$  sature à basse température à une faible valeur montrant le caractère non-magnétique de l'état de base des ions Pr : l'état de base est soit  $\Gamma_{23}$  soit  $\Gamma_1$ . L'idée d'un état de base  $\Gamma_{23}$  a suscité beaucoup d'intérêt : un effet Kondo quadrupolaire était avancé pour expliquer l'augmentation de la masse effective des quasi-particules et des fluctuations quadrupolaires étaient supposées être à l'origine de la supraconductivité (voir par exemple [98]). Mais plusieurs résultats ont montrés que l'état de base était  $\Gamma_1$  donc un singulet non magnétique n'ayant pas de degré de liberté (ni magnétique, ni quadrupolaire). Par des mesures de diffusion inélastique de neutrons sous champ magnétique, Kohgi et al. [82] argumentent en faveur d'un état  $\Gamma_1$  : par un calcul en champ moyen, ils reproduisent le diagramme de phase sous champ en supposant un état  $\Gamma_1$ , l'état  $\Gamma_{23}$

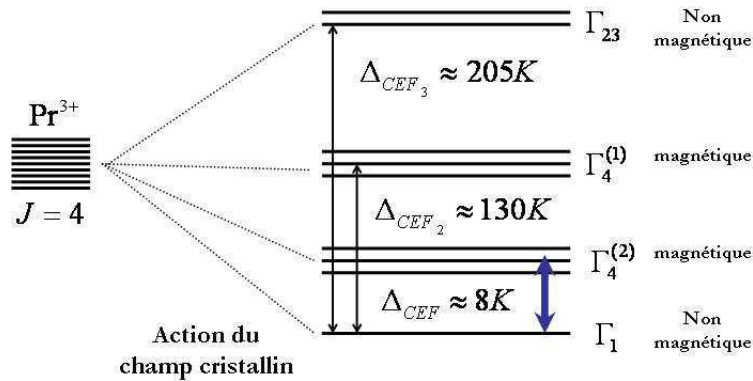
symétrie $O_h$	symétrie $T_h$
$\Gamma_1$	$\Gamma_1$
$\Gamma_3$	$\Gamma_{23}$
$\Gamma_4$	$\Gamma_4^{(1)}$
$\Gamma_5$	$\Gamma_4^{(2)}$

**TAB. III.1:** Correspondance entre les notations en symétrie cubique  $O_h$  et  $T_h$ .

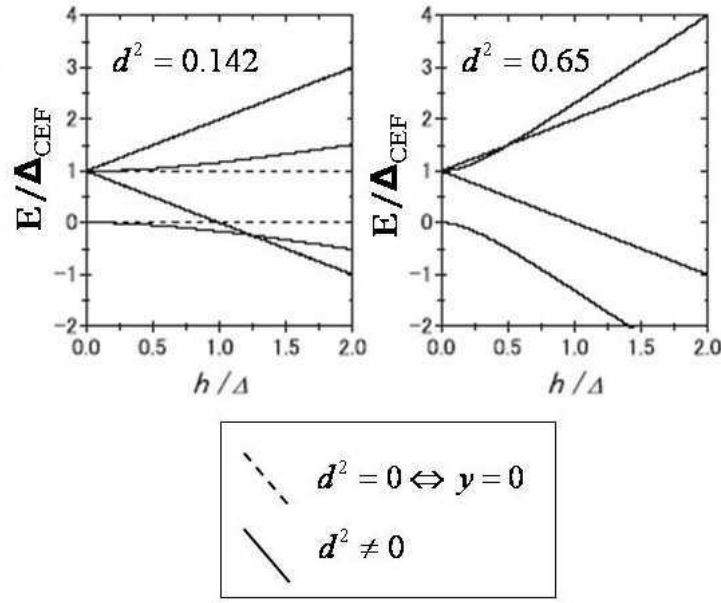
conduit à un moment anti-ferromagnétique induit sous champ trop élevé et à une position à trop haut champ pour la phase antiferro-quadrupolaire. L'évolution sous champ magnétique du spectre d'excitation magnétique (premier niveau excité) mesuré par diffusion inélastique de neutrons par Kuwahara et al. [86] et Raymond et al. [120] est mieux reproduite avec un état de base  $\Gamma_1$ . Par des mesures de diffusion inélastique de neutrons, Goremychkin et al. [50] montrent que l'état  $\Gamma_1$  est l'état de base. Ils se basent principalement sur la présence d'une transition vers 16.5 meV qui n'est pas attendue dans le cas d'un état de base  $\Gamma_{23}$ .

Le schéma admis de champ cristallin des ions Pr est montré sur la figure III.6. Le premier niveau excité  $\Gamma_4^{(2)}$  est à seulement  $\sim 0.7$  meV soit  $\sim 8$  K. Les positions en énergie des différents niveaux de champ cristallin de l'ion Pr ont été déterminées par plusieurs mesures de diffusion inélastique de neutrons : Maple et al. [97] placent les niveaux  $\Gamma_4^{(2)}$  et  $\Gamma_4^{(1)}$  à respectivement 0.7 meV (8 K) et 11.5 meV (130 K), celui-ci étant confirmé par Goremychkin et al. [50] et celui-là par Kuwahara et al. [85].

La phase induite sous champ magnétique est conditionnée par la dégénérescence des niveaux de champ cristallin sous champ magnétique. Shiina [132] calculent en symétrie  $T_h$  et en fonction du paramètre de mélange  $d$  (ou  $y$ ) l'évolution des deux premiers niveaux de champ cristallin sous champ (Cf. figure III.7). Plus  $|d|$  est grand, plus l'intersection entre les deux premiers niveaux de champ cristallin du Pr est à haut champ magnétique et plus la phase ordonnée induite sous champ est difficile à atteindre voire impossible comme dans le cas  $d^2 = 0.65$  de la figure III.7. La phase induite sous champ de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  n'est donc possible que pour des petites valeurs de  $d$ .

**FIG. III.6:** Schéma des niveaux de l'ion Praséodyme après la levée de dégénérescence par le champ cristallin dans le multiplet du moment angulaire totale  $J = 4$ .

La présence du premier niveau de champ cristallin excité à très basse température ( $\sim 8$  K) se



**FIG. III.7:** Calcul de l'évolution des deux premiers niveaux de champ cristallin du Pr sous champ magnétique et pour deux valeurs du paramètre  $d$  (qui mélange les états  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  pour donner le premier niveau excité  $\Gamma_4^{(2)}$ ) [132]. Plus  $|d|$  est grand plus l'intersection entre les deux premiers niveaux de champ cristallin du Pr est à haut champ magnétique et plus la phase ordonnée induite sous champ est difficile à atteindre voire impossible comme dans le cas  $d^2 = 0.65$ . La phase induite sous champ de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  n'est donc possible que pour des petites valeurs de  $d$ .

remarque facilement en chaleur spécifique (par une anomalie Schottky avec un maximum en  $C/T$  à environ 2 K, Cf. figure III.2(b)), en susceptibilité (par un pic vers 3 K, Cf. figure III.2(a)) et en résistivité (par une chute en dessous de 8 K, Cf. figure III.2(a)).

La proximité en énergie de ce niveau de champ cristallin est de toute première importance, elle permet des excitations de basse énergie et pourrait ainsi être à l'origine de l'augmentation de la masse effective des quasi-particules et de la supraconductivité. L'état de base non magnétique exclut qu'un mécanisme Kondo habituel, qui nécessite un état de base magnétique de Kramers dégénéré, en soit à l'origine comme dans les composés à base de cérium. Pourtant même si l'état  $\Gamma_1$  n'a pas de degré de liberté, le pseudo-quadruplet constitué des niveaux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4^{(2)}$  a des degrés de liberté magnétiques [62] et quadrupolaires, et un effet Kondo magnétique ou quadrupolaire est évoqué pour expliquer l'augmentation de la masse effective des quasi-particules. Une autre hypothèse fait appel au mécanisme décrit par Fulde et al. [47] et cité par Goremychkin [50]. La renormalisation de masse effective est due à la diffusion inélastique entre les niveaux de champ cristallin  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4^{(2)}$ . En estimant le couplage entre les électrons de conduction et les électrons  $f$  égal à celui présent dans le métal Pr, ils calculent une augmentation de masse effective d'environ 20 fois. Les conséquences de ce mécanisme sur la supraconductivité seront abordées à la section suivante. Le mouvement de hochet, "rattling", des ions Pr (expliqué ci-dessous) peut aussi, au même titre que l'interaction avec les phonons, conduire à une augmentation de la masse effective. Les mécanismes proposés pour la supraconductivité sont décrits dans la section suivante.

**"Rattling" :**

La taille des cages en antimoine est grande par rapport aux rayons ioniques des praséodymes, les ions Pr sont donc faiblement liés à leur environnement. Ceci se traduit par une amplitude de vibration importante des ions Pr (oscillations anharmoniques appelé "rattling") et donc des paramètres de déplacement thermique élevés.  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est une skutterudite remplie ayant un paramètre de maille élevé. Le déplacement quadratique moyen  $U_{iso}$  des praséodymes est environ 8 fois plus grand que celui des osmiums. En plus de ce mouvement dynamique, un déplacement statique est possible : deux positions d'équilibres équivalentes sont réalisées pour les ions Pr. Les atomes Pr peuvent se figer dans l'une ou l'autre des positions et à basse température peuvent passer de l'une à l'autre par effet tunnel. Cao et al. [19] calculent un déplacement au maximum de  $\sim 0.07\text{\AA}$ .

Goto et al., se basant sur une théorie de Cox et al. [26], suggèrent qu'un effet tunnel entre les deux positions d'équilibres des ions Pr pourrait être lié à l'apparition de la supraconductivité.

**III.4 Superconductivity**

La nature de la supraconductivité de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est encore discutée. Plusieurs expériences argumentent en faveur d'une nature non-conventionnelle :

- La première est l'existence d'une double transition dite supraconductrice en chaleur spécifique, nous l'introduisons à la section suivante.
- Izawa et al. proposent un diagramme de phase supraconducteur composé de deux phases de symétrie différente à partir de la dépendance angulaire de la conductivité thermique sous champ magnétique, nous l'évoquerons également à la section suivante.
- Par résonance quadrupolaire nucléaire sur le site de l'antimoine (Sb-NQR), Kotegawa et al. [83] remarquent l'absence de pic de cohérence en dessous de  $T_c$  ce qui argumente en faveur d'une supraconductivité non conventionnelle.
- Chia et al. [21] analysent la dépendance en température de la longueur de pénétration et de la densité superfluide : elles suivent une loi quadratique ( $T^2$ ) qui est interpolée au mieux en supposant des points de zéros dans le gap.
- Par mesure de relaxation de spin du muon  $\mu SR$ , Aoki et al. [5] et Shu et al. [136] montrent qu'un petit champ magnétique interne apparaît dans la phase supraconductrice suggérant une brisure de la symétrie par renversement du temps lors de la transition supraconductrice.

En revanche, certaines observations montrent l'absence de zéro dans le gap :

- une dépendance exponentielle de l'inverse du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  [83]
- par spectroscopie à effet tunnel, Suderow et al. [139] sondent le gap supraconducteur et observent un gap supraconducteur bien développé sur une large partie de la surface de Fermi
- par une expérience de relaxation de spin du muon, MacLaughlin et al. [93] montrent que la longueur de pénétration de London décroît exponentiellement à basse température.

Quant à l'analyse de la chaleur spécifique, elle est complexe et nous en discuterons au chapitre V.

Le tableau III.2 résume les arguments discutant de la nature conventionnelle/non-conventionnelle de la supraconductivité.

Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer l'origine de la supraconductivité. La proximité de la phase anti-ferroquadrupolaire induite sous champ magnétique suggère la présence de fluctuations quadrupolaires dans la phase supraconductrice. Ce fait a été confirmé expérimentalement par Kuwahra et al. [85] lors d'une mesure de diffusion inélastique de neutrons à champ nul, la preuve venant de l'existence d'un minimum de l'intensité du pic dû à la transition  $\Gamma_1\text{-}\Gamma_4^{(2)}$  au vecteur d'onde  $\vec{q} = (100)$  pour lequel la dispersion a un minimum. En effet, le comportement opposé

Conventionnelle	Non conventionnelle
	absence de pic de cohérence Sb-NQR [83]
	Double transition "supraconductrice" en $C$ [150], [97] et [105]
	Deux phases supraconductrices $\kappa(H(\theta), T)$ [70]
Gap isotrope	Zéro dans le gap
$\Delta_s$ Spectroscopie tunnel [139]	
$\lambda$ par $\mu SR$ [93]	$\lambda(T)$ , point de zéro dans gap [21]
$1/T_1(T)$ Sb-NQR, loi exponentielle [83]	
	Brisure par renversement du temps
	$H_{int}$ par $\mu SR$ [5] et [136]

**TAB. III.2:** *Expériences argumentant pour ou contre une supraconductivité non conventionnelle et pour ou contre la présence de zéro dans le gap supraconducteur de  $PrOs_4Sb_{12}$ .*

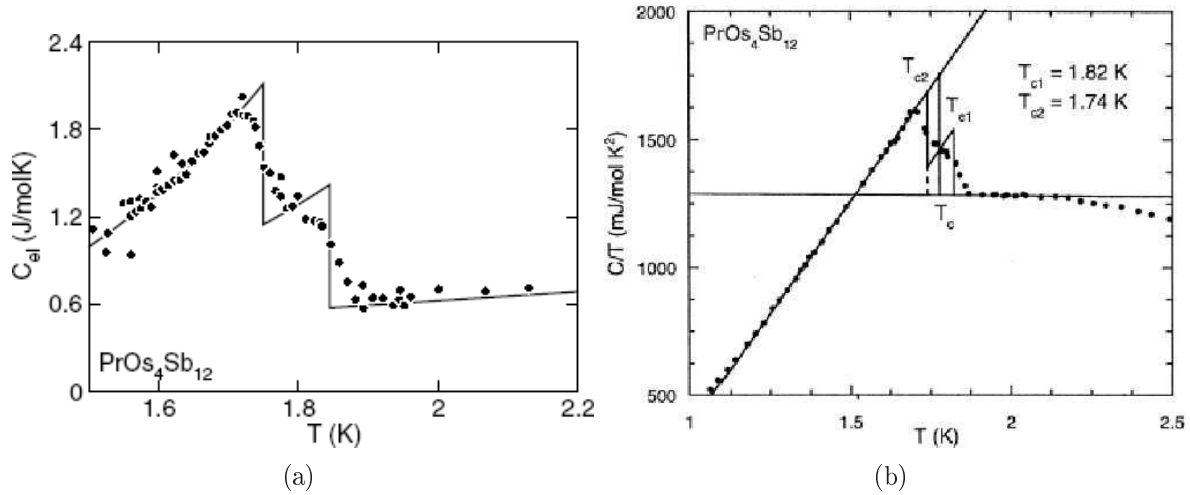
est attendu pour des interactions magnétiques [134]. Ainsi de la même façon que les fluctuations magnétiques peuvent être impliquées dans le mécanisme de supraconductivité près d'une phase ordonnée magnétique, les fluctuations quadrupolaires pourraient être à l'origine de l'appariement des paires de Cooper dans  $PrOs_4Sb_{12}$  à proximité de sa phase ordonnée quadrupolaire. Miyake et al. [109] développent cette hypothèse dans le cadre d'un état de base  $\Gamma_{23}$ . Matsumoto et Koga [101] développent l'hypothèse d'une supraconductivité médiée par des excitons toujours grâce à la présence d'excitations de basse énergie des électrons 4f des ions Pr. Si le gap de champ cristallin  $\Delta_{CEF}$  augmente, ils prédisent la suppression de la supraconductivité.

Hotta [62] calcule que, du fait de la présence à basse énergie du niveau de champ cristallin magnétique  $\Gamma_4^{(2)}$ , des fluctuations magnétiques sont probablement présentes et peuvent être impliquées dans la supraconductivité. Il ajoute que les fluctuations quadrupolaires peuvent aussi jouer un rôle important.

Le tableau III.3 résume les températures de transition supraconductrice et les termes électroniques de la chaleur spécifique pour les quatre composés  $PrOs_4Sb_{12}$ ,  $LaOs_4Sb_{12}$ ,  $PrRu_4Sb_{12}$  et  $LaRu_4Sb_{12}$ . Goremychkin et al. remarquent que la température de transition,  $T_c$ , est réduite entre les composés  $PrRu_4Sb_{12}$  et  $LaRu_4Sb_{12}$  comme attendu et sous l'effet de la diffusion inélastique magnétique par les électrons 4f des ions Pr [45]. Ils attribuent l'augmentation de  $T_c$  dans  $PrOs_4Sb_{12}$  par rapport au composé  $LaOs_4Sb_{12}$  à la diffusion inélastique quadrupolaire ("Aspherical Coulomb scattering") qui conserve la symétrie par renversement du temps et renforce la formation des paires de Cooper. Ils ne supposent donc rien sur le mécanisme d'appariement.

Composé	$PrOs_4Sb_{12}$	$LaOs_4Sb_{12}$	$PrRu_4Sb_{12}$	$LaRu_4Sb_{12}$
$T_c(K)$	1.85	0.75	1.26	3.58
$\gamma_{el}(mJ/mol.K^2)$	350-750	54	59	37

**TAB. III.3:** *Températures de transition supraconductrice et termes électroniques de la chaleur spécifique dans quatre skutterudites remplies cousins.*



**FIG. III.8:** Zoom sur la transition supraconductrice de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  en chaleur spécifique. Deux sauts de hauteurs similaires apparaissent à environ 1.82 K et 1.74 K. L'hypothèse d'une double transition supraconductrice est avancée :  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  pourrait être le deuxième composé pur après  $\text{UPt}_3$  à arborer une double transition supraconductrice (a) : chaleur spécifique électronique mesurée par Vollmer et al. [150]. (b) : chaleur spécifique totale mesurée par Maple et al. [97].

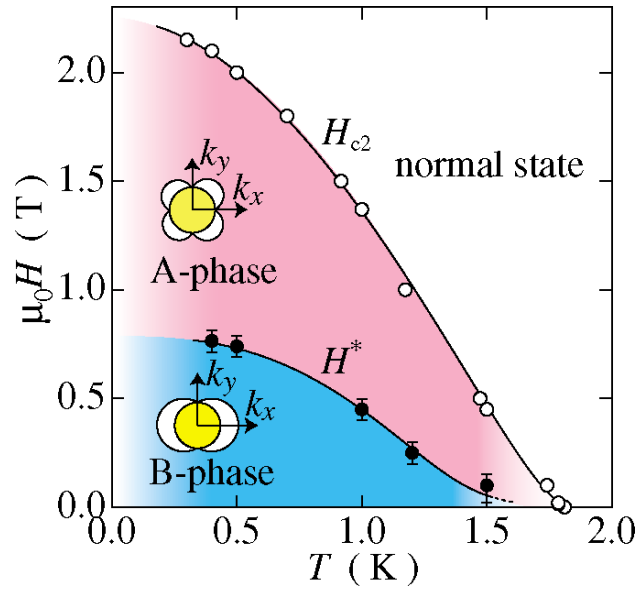
### III.5 Double superconducting transition

En 2003, Vollmer et al. et Maple et al. rapportent ([150] et [97]) l'existence d'une double transition en chaleur spécifique près de  $T_c$  à environ  $T_{c1} \sim 1.84$  K et  $T_{c2} \sim 1.74$  K avec des sauts en chaleur spécifique de hauteur équivalente (Cf. figures III.8(a) et III.8(b)). Cette double transition a depuis été observée à de nombreuses reprises par plusieurs groupes de recherche dont le notre. Elle pourrait être le signe de l'existence de deux phases supraconductrices de paramètre d'ordre différent et, par là même, mettre en évidence le caractère non conventionnel de sa supraconductivité.  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  serait alors le deuxième composé pur après  $\text{UPt}_3$  à arborer une double transition supraconductrice. La plus grande partie de ce travail de thèse est une étude de la double transition pour discuter sa nature intrinsèque ou extrinsèque.

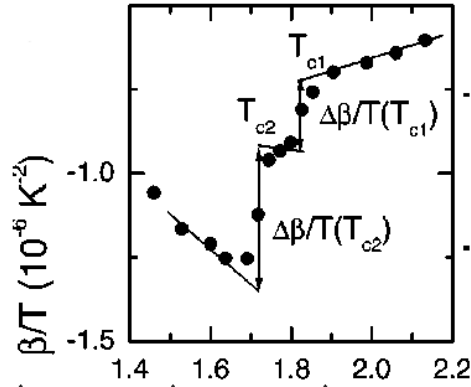
Izawa et al. [70] rapportent une étude de la dépendance en angle de la conductivité thermique sous champ magnétique. Ils concluent à un changement de la symétrie du gap supraconducteur d'ordre 4 (phase A) à 2 (phase B) lorsque la température décroît. Le diagramme de phase supraconducteur qu'ils établissent se trouve figure III.9. Ce diagramme est constitué de deux phases supraconductrices différentes. Ils proposent un gap supraconducteur portant des points de zéros dans le plan basal, uniquement selon [010] dans la phase B. Ils ne concluent rien sur d'éventuel zéros selon [001]. Ils étaient alors tentés de penser que la température de transition la plus basse de leur diagramme de phase correspondait à la deuxième transition en chaleur spécifique. Nous montrerons lors de cette thèse que ce n'est pas le cas.

La double transition a également été observée en dilatation thermique par Oeschler et al. [112] et [113] (Cf. figure III.10). Les deux transitions sont à des températures similaires à celles observées en chaleur spécifique. A partir de la relation d'Ehrendfest (Cf. equation VI.3, p. 121), ils prédisent que les deux températures de transition doivent diminuer sous pression et deux fois plus rapidement pour  $T_{c2}$  que pour  $T_{c1}$ . La différence de comportement sous pression serait alors un argument en faveur d'une double transition supraconductrice intrinsèque.

Cichorek et al. [23] rapportent récemment une augmentation brusque du premier champ critique  $H_{c1}$  et du courant critique  $I_c$  en dessous de  $T/T_c \sim 0.3$ . Ils supposent qu'elle est une conséquence du



**FIG. III.9:** Diagramme de phase supraconducteur établi par Izawa et al. par mesure de conductivité thermique sous champ magnétique et en fonction de l'angle [70]. La ligne  $H^*$  correspondrait au changement de symétrie du gap supraconducteur d'une symétrie d'ordre 4 à 2 à basse température. Une coupe du gap supraconducteur est visible : ils supposent la présence de points de zéros selon l'axe [010] dans la phase B et selon [100] et [010] dans la phase A.



**FIG. III.10:** Zoom sur la transition supraconductrice en dilatation thermique mesurée par Oeschler et al. extraite de [113]. Deux sauts sont visibles correspondant aux deux sauts en chaleur spécifique. Ils en retirent une estimation de la dépendance des températures de transition supraconductrices en fonction de la pression du même signe mais deux fois plus grande pour  $T_{c2}$ .

passage d'une phase supraconductrice à une autre phase supraconductrice à  $T_{c3} \sim 0.6$  K. Ils notent que cette température correspond à des changements de régime observés dans d'autres expériences :



en résonance quadrupolaire nucléaire [83], pour la longueur de pénétration [21] et par spectroscopie par effet tunnel [139].

### III.6 Summary on $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

Le travail de ces trois dernières années sur la skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  a permis notamment de montrer que l'état de base des ions praséodymes est le singulet non magnétique  $\Gamma_1$  et que ce composé est un supraconducteur à fermions lourds. Il reste des points importants à éclaircir comme l'origine de l'augmentation de la masse effective des quasi-particules et l'origine de la supraconductivité. L'évaluation de la renormalisation des masses est à préciser. Enfin, la nature conventionnelle ou non conventionnelle de la supraconductivité n'est pas encore établie, ni surtout l'aspect extrinsèque ou intrinsèque de la double transition supraconductrice.

### III.7 Outline

L'objet de cette thèse est l'étude expérimentale du composé  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  essentiellement axée sur sa phase supraconductrice. Nous commencerons par décrire les techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse en insistant sur la mesure de chaleur spécifique alternative. Ensuite nous aborderons les principaux résultats de ce travail. Nous rapporterons au chapitre V une analyse de la chaleur spécifique à basse température et à champ nul dans la phase normale puis dans la phase supraconductrice, avec notamment une interpolation de la chaleur spécifique en phase normale en tenant compte des interactions magnétiques entre ions praséodymes. Nous discuterons à cette occasion de l'évolution en température du terme électronique de la chaleur spécifique et donc de l'augmentation de la masse effective des quasi-particules.

Ensuite, au chapitre VI nous présenterons notre travail de caractérisation de la double transition dite "supraconductrice" ainsi que les diagrammes de phase supraconducteurs sous champ magnétique et sous pression. Nous discuterons alors de la nature intrinsèque ou extrinsèque de la double transition. Pour étudier la nature de la supraconductivité, un ajustement du second champ critique  $H_{c2}$  en couplage fort est proposé au chapitre VII. A cette occasion, nous mettrons en lumière le caractère multi-bande de la supraconductivité de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  et la nature singulet de l'appariement des paires de Cooper. Nous nous intéresserons ensuite au chapitre VIII aux résultats de diffraction de neutrons par le réseau de vortex et discuterons des possibles interprétations.

# Experimental technique

*Les techniques mises en oeuvre pendant ce travail sont présentées. Parmi les mesures de chaleur spécifique utilisée, celle par calorimétrie alternative sous pression a été améliorée permettant une mesure précise des températures de transition jusqu'à 500 mK. Les fabrications d'une mesure de chaleur spécifique (Cf. p. 45) et de susceptibilité (Cf. p. 54) à pression ambiante pour de tout petits échantillons (100  $\mu\text{m}$  de côté) ont été entreprises avec succès.*

# Chapitre IV

## Experimental technique

### IV.1 Crystal growth and characterization

Nous avons mesuré des échantillons provenant de trois sources différentes. Tous ont été synthétisés par la méthode de flux et les cristaux sont soit des cubes (de  $100\mu m$  à  $1\text{ mm}$ ), souvent en aggrégat de cubes (jusqu'à  $\sim 90\text{ mg}$ ) ou des barrettes (de  $m < 0.1\text{ mg}$  à  $m \sim 10\text{ mg}$ ). Les premiers échantillons de  $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$  nous ont été fournis par P. Canfield (Iowa State University, Los Alamos) et par H. Sugawara (TMU, Tokyo). Les figures IV.1(a) et IV.1(b) présentent l'un des 3 lots envoyés par P. Canfield. On peut voir sur ces photos que ce gros aggrégat de petits cubes est constitué de deux ensembles de cubes orientés légèrement différemment. Le lot provenant du groupe de H. Sugawara contenait de petits aggrégats de quelques cubes. Sur les figures IV.2(a) et IV.2(b), une photo d'un aggrégat de 2 cubes (appelé "S1-2") montre que les faces sont bien développées seulement d'un côté. Cette observation est générale à tous les lots testés excepté pour de très petits échantillons,  $m < 0.1\text{ mg}$ .

Ensuite, grâce à G. Lapertot (SPSMS, Grenoble), nous avons fabriqué nos propres échantillons.

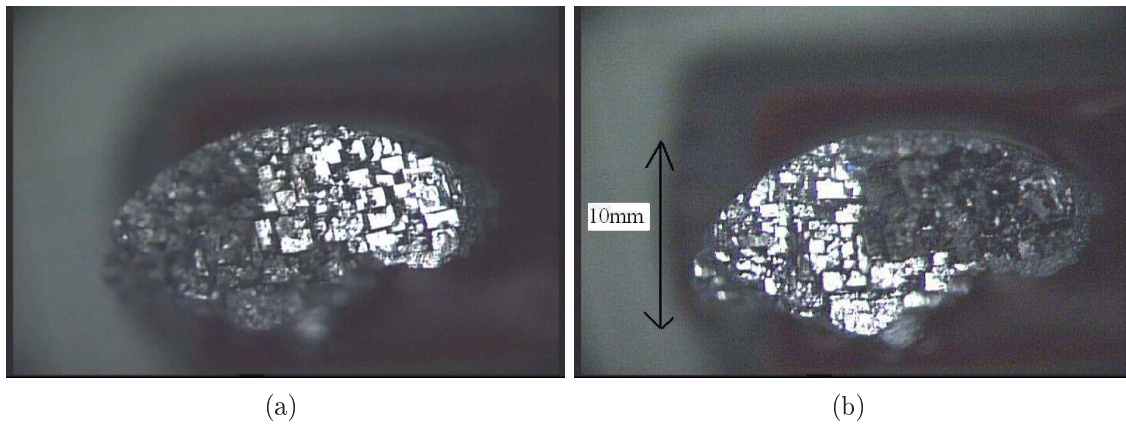
#### IV.1-a Flux method

La première fabrication de la skutterudite remplie  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  fut reportée en 1980 [14]. La croissance par flux a été employée : les éléments réagissent dans une matrice de flux en fusion qui ici se trouve être l'un des éléments, l'antimoine. Cette méthode et ses avantages sont décrits dans les références [39] et [18]. Utiliser une grande quantité de flux permet une cristallisation à plus basse température, limitant les effets inhérents à l'utilisation d'une température plus élevée : apparition de défauts, problème de réaction chimique entre les éléments et le creuset en alumine, problème de tension de vapeur. Les éléments peuvent être mélangés en différentes proportions atomiques. L'antimoine et l'osmium sont préalablement broyés ensemble finement et pressés en une pastille pour favoriser leur réaction. La poudre et le praseodyme entourés de fibres de quartz sont placés dans un creuset en alumine, lui-même placé dans une ampoule en quartz. L'humidité en est éliminée et l'ampoule est remplie d'argon ( $-0.2\text{atm}$ ) puis scellée.

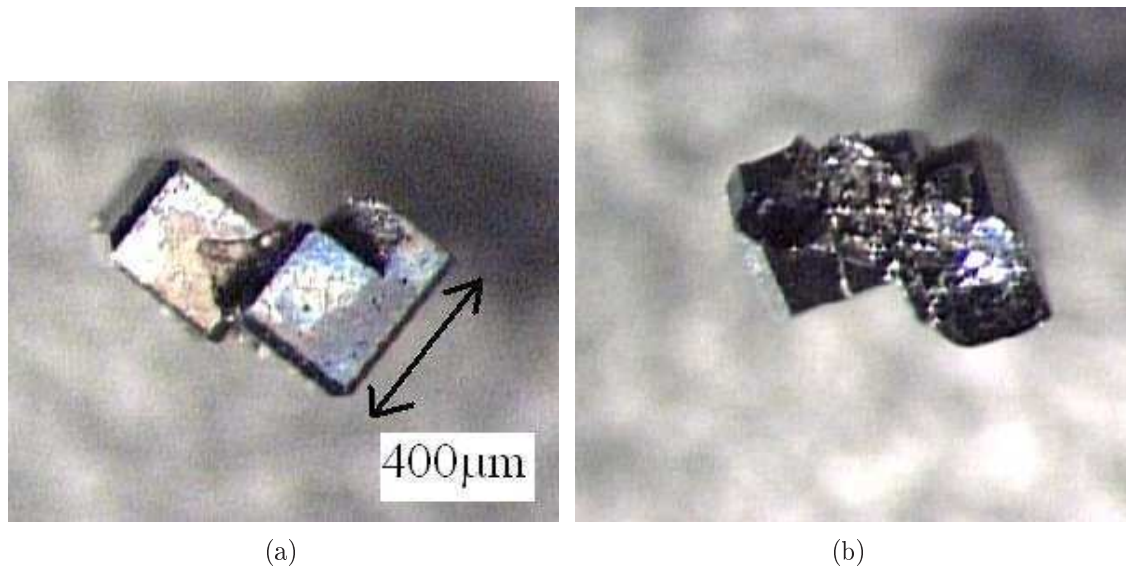
L'ampoule est chauffée à  $1100^\circ\text{C}$  en 12 heures, reste 20 heures à cette température et est refroidie lentement jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  à  $1\text{ K}$  par heure.

Ensuite, très rapidement, lorsque sa température est encore au-dessus de la température de fusion de l'antimoine ( $630^\circ\text{C}$ ), l'ampoule est soumise à une rotation rapide, centrifugation afin d'exclure le liquide restant, principalement composé du flux dans les fibres de quartz. Cette technique a l'avantage d'isoler les cristaux formés du flux mais présente l'inconvénient de les soumettre à un choc thermique.

Une fois refroidis, les échantillons sont extraits du creuset. Afin d'éliminer le flux encore présent,



**FIG. IV.1:** (a) : Echantillon synthétisé par P. Canfield, éclairage 1 (b) : Echantillon synthétisé par P. Canfield, éclairage 2.



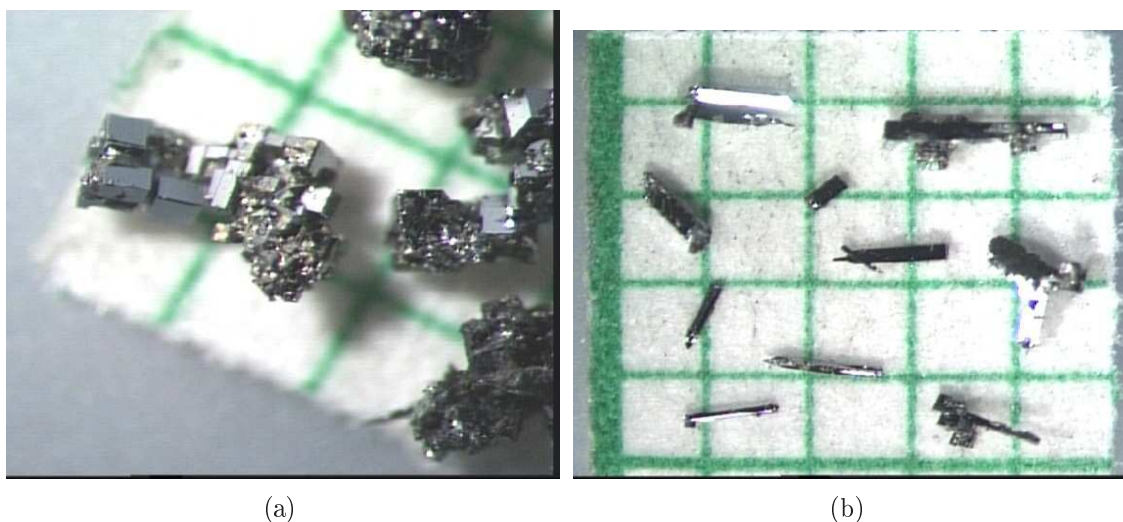
**FIG. IV.2:** (a) : Echantillon "S1-2" synthétisé par H. Sugawara, face 1 (b) : Echantillon "S1-2" synthétisé par H. Sugawara, face 2.

les échantillons sont soumis à une attaque chimique  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  d'une durée de 30 s à 2 minutes dans un bain à ultrasons.

#### IV.1-b Characterization

Dans les 3 lots obtenus se trouvaient des cubes ou agrégats de cubes et des barrettes. Cette différence de forme peut faire penser qu'il existe une différence de structure. Pourtant, tous les tests mis en oeuvre, MEB, diffractomètre 4-cercles ou caractérisations physiques diverses n'ont pas permis d'en mettre une en évidence. Tous les petits échantillons ( $200\mu\text{m}$  de côté) des 3 lots testés au diffractomètre 4-cercles sont des monocristaux. Comme le montrent les photots IV.3(a), IV.4(b) et IV.4(c) les cubes ne sont pas entièrement formés. En fait, les échantillons présentent même des creux internes qui sont apparus lors de ponçages.

Nous avons essayé 3 proportions différentes d'éléments. Les éléments sont mélangés en proportion atomique  $\text{Pr} : 1 : \text{Os} : 4 : \text{Sb} : 20$  pour le lot "LAP-0262" dit lot "L1",  $\text{Pr} : 1 : \text{Os} : 4 : \text{Sb} : 60$  pour le lot "LAP-0267" dit lot "L2" et  $\text{Pr} : 2 : \text{Os} : 4 : \text{Sb} : 20$  pour le lot "LAP-0283" dit lot "L3". Entre le lot "L1" et "L2", seule la quantité de flux varie. En diluant plus la préparation (lot "L2"), nous avons obtenus des cristaux plus gros (Cf. figure IV.4(a)). La taille caractéristique des barrettes pour le lot "L1" est de  $600\mu\text{m}$  et de 3-4mm pour le lot "L2". Certaines barrettes du lot "L2" pèsent 9 mg. Mais la qualité est moins bonne que pour le lot "L1" (d'après le *RRR* et la chaleur spécifique). Pour le lot "L3", nous avons voulu "obliger" les cages d'antimoine à se remplir de la terre rare Praseodyme, nous avons donc augmenté la proportion en Pr. La précision des caractérisations aux diffractomètre 4-cercles n'a pas permis de mettre en évidence un meilleur taux de remplissage en terre rare.

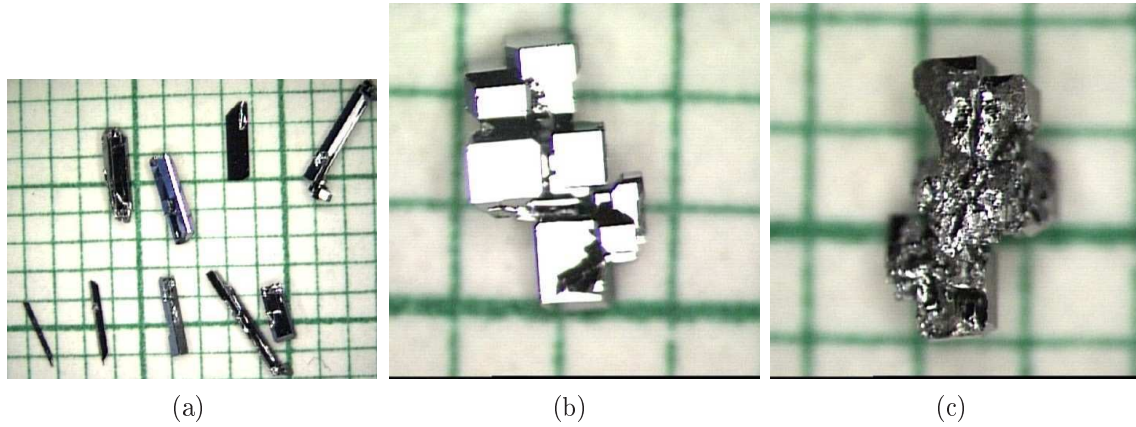


**FIG. IV.3:** (a) : photo d'un agrégat de cubes du lot "L1" (b) : photo des barrettes du lot "L1".

Plusieurs caractérisations par microanalyse X au microscope électronique à balayage (M.E.B.) nous ont permis de vérifier que nous avons bien synthétisé le composé désiré. Cependant, la résolution (5-10% selon les conditions expérimentales) ne permet pas d'affirmer l'absence de phase parasite.

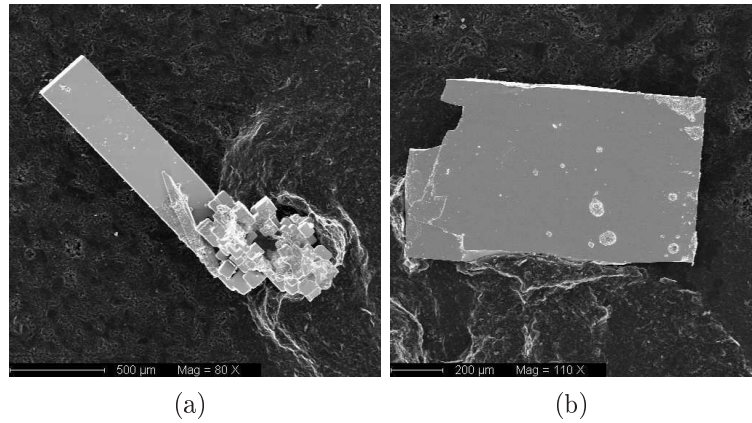
A partir des caractérisations physiques comme la chaleur spécifique et la résistivité, nous savons que la qualité de nos échantillons est équivalente, voire supérieure à ce qui a été publié jusqu'à maintenant. Deux images topographiques (émission d'électrons secondaires) au MEB d'échantillons du lot "L1" sont présentées en IV.5(a) et IV.5(b).

L'analyse au MEB reste quantitativement limitée. Or, l'absence de Praseodyme dans les cages d'antimoine est l'un des problèmes récurrents des skutterudites remplies. Par exemple, un taux de 73% de remplissage a été reporté pour  $\text{PrFe}_4\text{Sb}_{12}$  (Cf. [10]). Comme la terre rare Pr est la principale origine de la physique de ce composé, ses lacunes auront des conséquences importantes. C'est pourquoi nous avons voulu caractériser plus avant ce taux de lacunes par des mesures de diffraction aux rayons X sur un appareil 4 cercles. Une partie des mesures faites par P. Bordet (CNRS, laboratoire de cristallographie) a utilisé un diffractomètre à 4 cercles de type Kappa Nonius avec détecteur 2D (caméra CCD). La source (Ag) et le monochromateur graphite fournissent un faisceau de longueur d'onde  $0.56\text{\AA}$  (raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ ). Les données sont collectées et les intensités extraites par le logiciel Eval CCD. Le logiciel Jana 2000 a servi à l'affinement. Pour l'instant, seules des mesures à température ambiante ont été entreprises. Dans chaque lot ont été mesurés des petites



**FIG. IV.4:** (a) : photo d'un ensemble de barrettes du lot "L2" (b) : photo d'un agrégat de cubes du lot "L2", face 1 (c) : photo d'un agrégat de cubes du lot "L2", face 2.

barrettes ( $100 \times 100 \times 400 \mu m^3$ ) et des petits cubes ( $400 \times 400 \times 400 \mu m^3$ ). Le taux d'occupation du site Praséodyme a été laissé en paramètre libre : il ressort qu'un taux de remplissage de 0.89(1) a pu être mesuré. La précision sur ces valeurs est encore médiocre. En effet, des difficultés à affiner la structure apparaissent (déjà reporté dans[14]) car la terre rare a un mouvement de hochet ("rattling") dans sa cage d'antimoine. Ceci se traduit par un paramètre de déplacement  $U_{iso}$  de la terre rare dix fois plus grand que celui des autres atomes ( $U_{iso}(Pr)=0.036(1)\text{\AA}^2$ ). Il est donc difficile de distinguer une occupation partielle du site de praséodyme de ce mouvement de "rattling". Des mesures à plus basses températures pour limiter ce mouvement thermique sont en cours.



**FIG. IV.5:** (a) : Image au MEB d'une barrette du lot "L1" (b) : Image au MEB d'un éclat de cube du lot "L1".

## IV.2 Specific heat measurements

### IV.2-a Introduction

La chaleur spécifique  $C$  représente la capacité d'un corps à emmagasiner de la chaleur ( $\delta Q$ ) lorsqu'augmente la température de ce corps ( $\delta T$ ). Microscopiquement, plus le système gagne des

degrés de liberté, i.e. plus il y a d'excitations accessibles lorsqu'il passe de la température  $T$  à la température  $T + \delta T$ , plus sa chaleur spécifique sera grande. Les excitations du système jouent le rôle de stockage de l'énergie thermique [114].

$$C = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{Q(T + \delta T) - Q(T)}{\delta T}$$

Dans le laboratoire, plusieurs techniques peuvent être utilisées pour mesurer  $C$  :

-la méthode adiabatique à chauffage continu, qui consiste à chauffer un échantillon isolé de l'environnement avec une puissance constante connue  $P$  et à mesurer l'évolution temporelle de sa température.

$$C = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta T} = \frac{\frac{\delta Q}{dt}}{\frac{\delta T}{dt}} = \frac{P}{\dot{T}} \quad (\text{IV.1})$$

-la méthode de relaxation qui consiste à chauffer l'échantillon pendant un temps fini (pulse de chaleur) avec une puissance  $P$  connue, à mesurer la décroissance temporelle de sa température lorsque la chaleur relaxe de l'échantillon vers un bain thermique à température  $T_B$  à travers une fuite thermique  $\kappa_B$ . Le temps de relaxation  $\tau_B$  est lié à la chaleur spécifique et à la fuite thermique par :

$$\tau_B = \frac{C}{\kappa_B}$$

$$C \cdot \frac{dT}{dt} = \kappa_B \cdot (T - T_B) \quad (\text{IV.2})$$

- la méthode par chauffage alternatif (ac), qui consiste à envoyer une puissance alternative sur l'échantillon relié au bain thermique par une fuite thermique  $\kappa_B$  et à mesurer ses oscillations de température  $T_{ac}$ . Nous verrons ci-après comment nous obtenons  $C$  à partir de la mesure de  $T_{ac}$ .

#### IV.2-b Relaxation method (PPMS)

Le PPMS ("Physical Property Measurement System", appareil commercial de Quantum Design) donne accès à une mesure rapide de la chaleur spécifique entre 300 mK et 300 K et sous champ magnétique jusqu'à 9 T [89]. Il utilise une méthode par relaxation classique : l'échantillon est collé à un porte-échantillon, un créneau de chaleur est envoyé sur l'ensemble et la relaxation de la température est mesurée par un thermomètre évaporé sur le porte-échantillon. La chaleur spécifique du porte-échantillon est soustraite à l'ensemble, typiquement 11 mJ/K à 300 K,  $1.6 \mu\text{J/K}$  à 7 K et  $15 \text{ nJ/K}$  à 1 K.

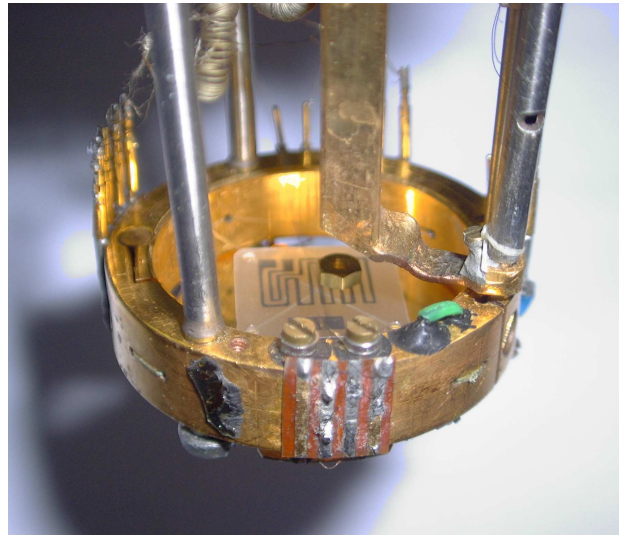
#### IV.2-c "Quasi-adiabatic" method

La plus grande partie de nos mesures absolues de chaleurs spécifiques ont été effectuées par la méthode "quasi-adiabatique", sur un dispositif développé par E. Bonjour et R. Calemczuk [11] placé dans un cryostat à  $^3\text{He}$  ( $T_{min}=290$  mK).

Le dispositif expérimental est illustré sur la photo IV.6. L'échantillon est collé avec de la graisse à vide sur le porte-échantillon en saphir sur lequel a été évaporé un chauffage en NiCr. Ceci permet d'assurer un bon contact thermique entre les deux en garantissant une faible contribution à la chaleur spécifique de la graisse à vide ( $C_{graisse} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ J/g.K}$  à 1 K).

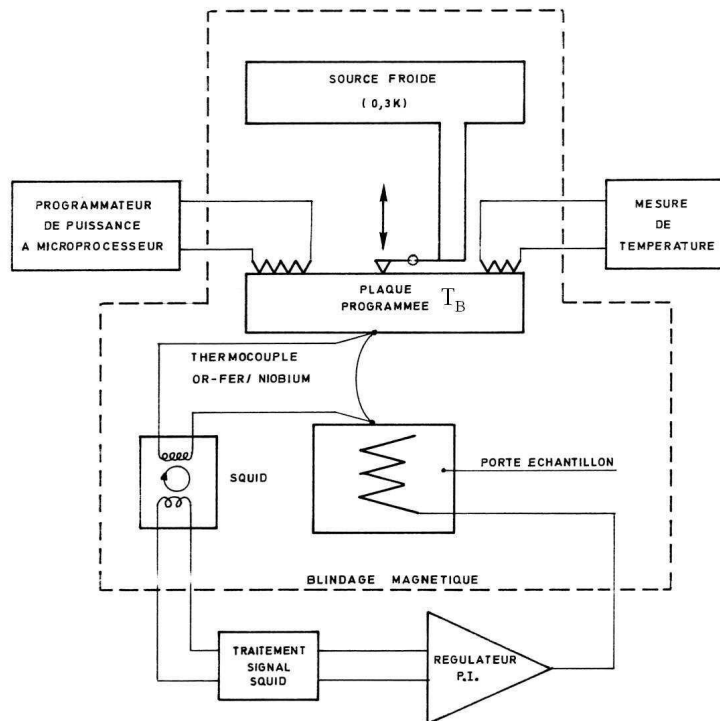
Le porte-échantillon est relié au support par 4 fils de polyamide de bonne tenue mécanique et limitant les pertes par conduction thermique. Un thermocouple Or-Fer(0.07%)/Niobium mesure la





**FIG. IV.6:** Photo du montage de la mesure de chaleur spécifique quasi-adiabatique

différence de température entre le porte-échantillon et la masse thermique sur laquelle se trouve un thermomètre en Germanium donnant la température  $T_B$ . Certains dispositifs utilisent un thermomètre pour connaître la température du porte-échantillon : l'avantage ici est de diminuer la chaleur spécifique du porte-échantillon.



**FIG. IV.7:** Schéma du montage de la mesure de chaleur spécifique quasi-adiabatique.

La méthode décrite par le schéma IV.7 consiste à chauffer l'ensemble échantillon/porte-échantillon

par effet Joule dans la résistance et à mesurer en fonction du temps la température sur le thermomètre, tout en régulant le bain thermique à la même température que l'échantillon par une boucle d'asservissement. Ainsi, bien que l'échantillon soit relié au bain, les échanges thermiques sont quasiment nuls. La chaleur spécifique est alors déduite de la relation IV.1. La température de l'échantillon est connue par le thermomètre (ici on suppose que  $T_{\text{échantillon}} = T_B$  si le signal sur le thermocouple reste faible). La régulation se fait en maintenant en permanence le signal sur le thermocouple nul : cette condition est fondamentale pour cette technique de mesure car elle seule permet de considérer que la puissance fournie est entièrement reçue par l'échantillon. Afin de l'optimiser au mieux, le signal du thermocouple est lu à travers un SQUID-DC (Cf. [77], p. 59). Celui-ci fonctionne en boucle à flux constant. Le SQUID est maintenu à son point de fonctionnement par une contre-réaction de flux. Le signal lu est le courant nécessaire à cette contre-réaction. La lecture du signal de la contre-réaction nous permet uniquement de vérifier que  $\Delta T$  reste faible, donc de valider l'égalité  $T_{\text{échantillon}} = T_B$ . Ainsi, la relation entre  $\Delta T$  et le signal ne nous est pas utile. Nous devons mesurer régulièrement la chaleur spécifique du porte-échantillon car la présence de poussière d'échantillon peut la faire évoluer au cours du temps.

En réalité, il n'est pas possible de connaître exactement la puissance effective reçue par l'échantillon. Une partie de celle-ci est perdue par rayonnement, vibration, perte par les fils de polyester (faible  $\Delta T$ ). Cette puissance parasite est donc évaluée à intervalle régulier de température en annulant la puissance de chauffage pendant 3-4 minutes. Lors de cette période dite *statique*, la dérive en température est due uniquement à la puissance parasite.

$$P_{\text{mesurée}} = P_{\text{recue}} + P_{\text{parasite}}$$

$$C_{\text{calculée}} = \frac{P_{\text{mesurée}}}{\dot{T}}, \quad C_{\text{réelle}} = \frac{P_{\text{mesurée}} - P_{\text{parasite}}}{\dot{T}}, \quad C_{\text{réelle statique}} = \frac{-P_{\text{parasite}}}{\dot{T}}$$

En pratique, entre chaque période statique, nous varions la puissance appliquée en connaissant  $C$  de la période dynamique précédente et de façon à obtenir un certain  $\dot{T}$ . Ainsi, les chaleurs spécifiques calculées avant et après la période statique sont décalées et nous évaluons  $P_{\text{parasite}}$  en l'ajustant dans  $C_{\text{réelle}}$  pour les égaliser.

$$C_{\text{réelle1}} = C_{\text{réelle2}} \implies \frac{P_{\text{mesurée1}} - P_{\text{parasite}}}{\dot{T}_1} = \frac{P_{\text{mesurée2}} - P_{\text{parasite}}}{\dot{T}_2}$$

Nous utilisons alors  $P_{\text{parasite}}(T)$  (typiquement  $1 \cdot 10^{-7} \text{W}$  à 1 K et  $5 \cdot 10^{-9} \text{W}$  à 7 K) pour calculer  $C_{\text{réelle}}(T)$ .

La précision du SQUID utilisé pour réguler le bain thermique permet de diminuer la puissance parasite qui peut s'échapper par les fils en polyester.

La méthode quasi-adiabatique est précise, elle nous a par exemple permis de mesurer un petit échantillon de  $3 \cdot 10^{-6} \text{J/K}$  à 1 K avec une excellente précision. L'erreur a été estimée par L. De Sa à  $2 \cdot 10^{-9} \text{J/K}$  à 0.3K ([33]).

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin de mesurer des échantillons encore plus petits (d'un facteur 10), notamment pour les mesures de chaleur spécifique sous haute pression. Les techniques précédentes sont alors difficilement applicables. Dans les 2 cas, la précision sur chaleur spécifique du porte-échantillon va être d'autant plus limitante que l'échantillon est petit. Dans le cas de la méthode par relaxation, plus l'échantillon est petit et couplé thermiquement à son bain thermique et plus le temps de relaxation est court donc difficile à extrapoler.

La technique AC décrite ci-après est celle que nous avons utilisée pour pallier ces problèmes.

#### IV.2-d Ac method

La technique de calorimétrie alternative est adaptée pour mesurer de petits échantillons (moins de 0.1 mg). Nous l'avons utilisée à pression ambiante pour caractériser des échantillons destinés à

être mesurés sous haute pression et pour les mesures de chaleur spécifique sous haute pression. Les techniques adiabatique et de relaxation n'étaient pas adaptées du fait du fort couplage thermique entre l'échantillon et le bain thermique dans les cellules de pression et, bien sûr, du fait de la petitesse de l'échantillon. Une description complète de cette technique se trouve dans la référence [143].

Après avoir décrit la méthode de calorimétrie alternative, sa mise en oeuvre pratique et les améliorations techniques que nous avons apportées pour adapter cette mesure sous pression en cryostat  $^3\text{He}$ , nous évoquerons les difficultés expérimentales rencontrées lors des mesures sous pression. Nous résumerons les résultats de l'annexe 1 dans laquelle nous étudierons deux modèles qui proposent une explication à l'origine de ces difficultés. Ils nous permettent également de discuter les valeurs semi-quantitatives de chaleur spécifique extraites des données.

#### IV.2-d.1 Principe de la méthode de calorimétrie alternative et modèle simple

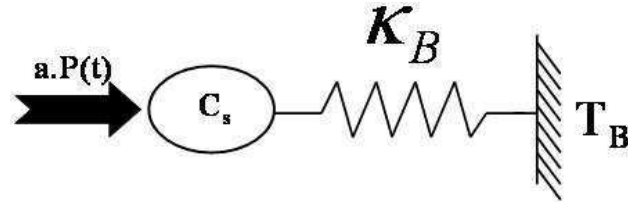


FIG. IV.8: *Modèle simple de calorimétrie alternative*

La calorimétrie alternative est une technique de mesure de chaleur spécifique en régime forcé. Une puissance alternative de pulsation  $\omega$  est fournie à un échantillon de chaleur spécifique  $C_S$  couplé à un bain thermique de température  $T_B$  par une fuite thermique de conductivité  $\kappa_B$ . Le modèle le plus simple est présenté sur la figure IV.8. L'échantillon répond en oscillant en température ( $T_{ac}$ ) à la même pulsation et en s'échauffant en moyenne par rapport au bain thermique d'une quantité  $T_{DC}$ . En notation complexe, ces termes s'écrivent :

$$\begin{aligned} T &= T_B + T_{DC} + T_{ac} \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \\ P(t) &= P_{DC} + a \cdot P_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \\ \text{où } T_{DC} &= \frac{P_{DC}}{\kappa_B} \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

Quant aux oscillations de température de l'échantillon, elles sont évidemment reliées à sa chaleur spécifique. Plus  $C_S$  est grande, plus l'échantillon va pouvoir emmagasiner de la chaleur, moins sa température va augmenter. A même puissance,  $T_{ac}$  diminuera quand  $C_S$  augmentera. Une détermination précise du lien entre  $T_{ac}$  et  $C_S$  nécessite la connaissance de plusieurs temps caractéristiques : le temps de diffusion interne  $\tau_{int}$  dans l'échantillon qui traduit sa rapidité à atteindre l'équilibre thermique (il sera donc dépendant de la taille de l'échantillon), le temps d'équilibre thermique entre l'échantillon et le chauffage, qui est nul lors d'un chauffage optique, et le temps d'équilibre thermique entre l'échantillon et la mesure d'oscillation de température (qui dépend de  $\kappa^*$  défini dans l'annexe 1). Les conséquences de ce mauvais couplage thermique seront traitées dans l'annexe 1.

Dans [143], les auteurs prennent en compte  $\tau_{int}$ . L'échantillon de largeur  $L$  est chauffé d'un côté et  $T_{ac}$  est mesurée de l'autre côté. Dans la limite où la taille de l'échantillon est petite devant la longueur caractéristique thermique  $((2\eta/\omega)^{1/2})$  où  $\eta$  est la diffusivité du composé, on peut écrire :

$$|T_{ac}| = \frac{a \cdot P_0}{\kappa_B} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \cdot \tau_S)^2 + (\omega \cdot \tau_{int} \cdot \omega \cdot \tau_S)^2}} \quad (\text{IV.4})$$

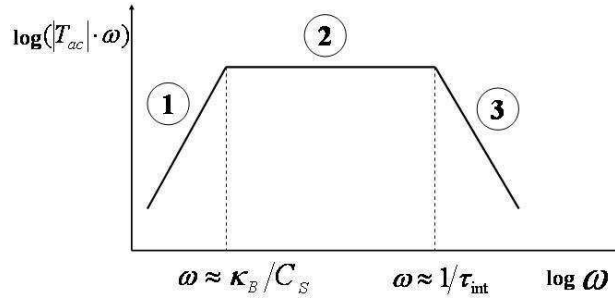
où  $\tau_{int} = L^2/(\sqrt{90} \cdot \eta)$  et où  $\tau_S$  est le temps caractéristique de la diffusion de la chaleur de l'échantillon au bain thermique,  $\tau_S = C_S/\kappa_B$ .

Traçons  $\log(|T_{ac}| \cdot \omega)$  en fonction de  $\log \omega$  (Cf. figure IV.9)

- si  $\omega \cdot \tau_S \ll 1$ , i.e. dans la zone 1,  $\log(|T_{ac}| \cdot \omega) \simeq \log \frac{a \cdot P_0}{\kappa_B} + \log \omega$
- si  $\omega \cdot \tau_S \gg 1$ , i.e. dans la zone 2,  $\log(|T_{ac}| \cdot \omega) \simeq \frac{a \cdot P_0}{\kappa_B \cdot \tau_S}$

Ensuite, à très haute fréquence, la diffusivité thermique interne dans l'échantillon  $\eta = \kappa_S/C_S$  où  $\kappa_S$  est la conductivité thermique interne de l'échantillon, rentre en compte, l'échantillon n'a plus le temps d'être à l'équilibre thermique sur une période de chauffage et alors :

- si  $\omega \cdot \tau_{int} \gg 1$ , i.e. dans la zone 3, alors  $\log(|T_{ac}| \cdot \omega) \propto (-\log \omega)$ .



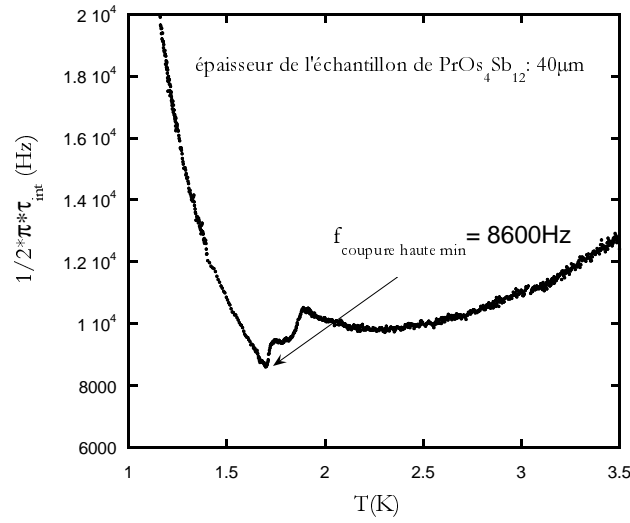
**FIG. IV.9:** Caractérisation en fréquence du module dans le cas d'un modèle simple de mesure de calorimétrie alternative

Le principe de la mesure est de se placer dans des conditions de quasi-adiabaticité. Pour cela, le choix de la fréquence de travail est essentiel. Il faut que le temps caractéristique de la mesure  $1/\omega$  soit très petit devant le temps caractéristique de la diffusion de la chaleur vers le bain thermique  $\tau_S$ . Alors, la chaleur n'a pas le temps sur une période de se propager vers le bain thermique, l'échantillon est *quasi*-isolé du bain thermique. De plus, sur une période, la chaleur doit avoir le temps d'être reçue et diffusée dans l'échantillon : nous voulons que l'échantillon en entier et la mesure de température oscillent en phase avec l'excitation. Pour cela, il faut que la diffusion de la chaleur dans l'échantillon  $\tau_{int}$  soit très rapide devant  $1/\omega$ . Ces conditions conduisent à un choix de la fréquence de travail :

$$\frac{1}{\tau_S} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_{int}} \quad (\text{IV.5})$$

Cela revient à se placer dans la zone 2 de la caractérisation en fréquence. De manière systématique, nous caractérisons en fréquence nos expériences de calorimétrie alternative. Nous cherchons la meilleure fréquence de travail.

Pour les échantillons utilisés dans les cellules de pression,  $\tau_{int}$  est négligé. En effet, leur épaisseur dépasse rarement  $50 \mu m$ . En calculant  $\tau_{int}$  avec la relation  $\tau_{int} = L^2/(\sqrt{90} \cdot \eta)$ , l'exemple du composé  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  (Cf. figure IV.10) montre qu'au pire, la fréquence de coupure haute vaut 8600 Hz, à comparer avec la fréquence de coupure basse qui est de l'ordre de 100 Hz. Nous atteignons donc



**FIG. IV.10:** Fréquence de coupure haute due à  $\tau_{int}$  pour  $PrOs_4Sb_{12}$  : au minimum, elle vaut 8600 Hz.

rarement la zone de fréquence 3 de la figure IV.9. On peut donc approcher IV.4, en notation complexe, par :

$$T_{ac} = \frac{a \cdot P_0}{\kappa_B} \cdot \frac{1}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau_S} \quad (IV.6)$$

Rappelons que pour que ce modèle simple soit valide, il faut que :

- $\tau_{int}$  soit négligeable devant la période d'excitation thermique, i.e. l'échantillon soit homogène en température.
- le couplage thermique entre l'échantillon et le thermocouple soit parfait.
- le couplage thermique entre l'échantillon et le chauffage soit parfait, ce qui est vrai lors d'un chauffage optique
- la chaleur spécifique de l'environnement (soit dans les cellules de pression, celles du milieu transmetteur, les fils du thermocouple, ...) soit négligeable devant celle de l'échantillon.

Si de plus,  $\omega \cdot C_S \gg \kappa_B$ , i.e. dans la zone 2 de la figure IV.9, alors :

$$T_{ac} = \frac{a \cdot P_0}{i \cdot \omega \cdot C_S} \quad \text{soit} \quad \frac{C_S}{a \cdot P_0} = \frac{1}{\omega \cdot |T_{ac}|} \quad (IV.7)$$

*La chaleur spécifique est inversement proportionnelle au signal mesuré.*

La procédure utilisée pour extraire la chaleur spécifique des mesures consiste à soustraire 2 mesures faites l'une dans la zone basse fréquence (zone 1) et l'autre au-dessus de la fréquence de coupure (zone 2) , et alors :

$$\frac{C_S}{a \cdot P_0} = \left( \frac{1}{\omega_1^2 - \omega_2^2} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{1}{T_{ac1}^2} - \frac{1}{T_{ac2}^2} \right)^{1/2} \quad (IV.8)$$

Quant à la *phase du signal*, dans ce modèle simple, elle s'obtient par :

$$\tan(\phi) = -\omega \cdot \tau_S$$

Elle varie donc comme  $(-C_S)$  : lorsque le composé présente une augmentation de sa chaleur spécifique, la phase diminue.

Sa variation en fonction de la fréquence en prenant en compte  $\tau_{int}$ , est présentée schématiquement figure IV.11. Les fréquences de coupures sont les mêmes que pour le module et se situent aux points d'inflexion de la courbe.

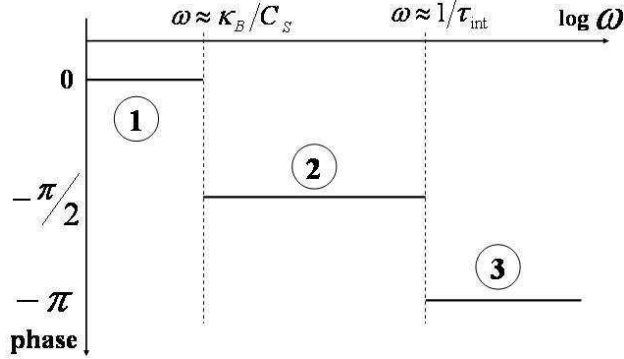


FIG. IV.11: *Caractérisation en fréquence de la phase dans le cas d'un modèle simple de mesure de calorimétrie alternative*

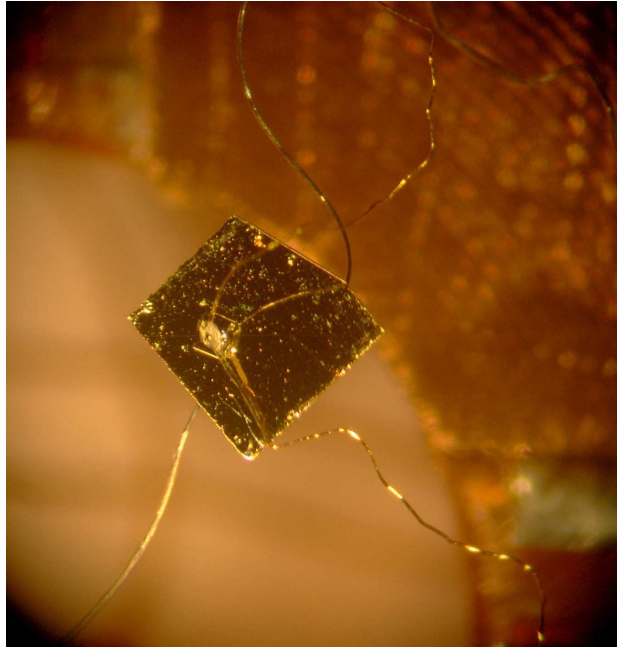
#### IV.2-d.2 Mesures par calorimétrie alternative à pression ambiante et sous pression

**Mesure à pression ambiante** En pratique, pour les mesures à *pression ambiante*, nous avons fabriqué un porte-échantillon en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur lequel a été déposé un chauffage en Titane (couche d'accrochage de 75Å)-Or(750Å) et dont l'alimentation en courant est assurée par 2 fils en niobium de 50  $\mu\text{m}$  collés sur le porte-échantillon. L'échantillon est collé à la laque d'argent sur l'autre face du porte-échantillon sur laquelle nous avons déposé une couche Ti-Or de 650Å d'épaisseur afin d'assurer un bon contact thermique sur toute la surface. Enfin, un thermocouple Or/OrFe(0.07%) d'une longueur d'environ 5 cm est collé à la laque d'argent sur l'échantillon (Cf. photo IV.12). Le courant alternatif à une pulsation  $\omega$  est fourni par le générateur de référence de la détection synchrone. Le signal du thermocouple  $|V_{ac}|$  est proportionnel à  $|T_{ac}|$  ( $|V_{ac}| = S \cdot |T_{ac}|$  où  $S$  est la sensibilité du thermocouple). Il est amplifié par un transformateur  $\times 100$  puis détecté à une pulsation  $2\omega$  par la détection synchrone. La fuite thermique est alors constituée des 2 fils d'amenée de courant et des 2 fils du thermocouple.

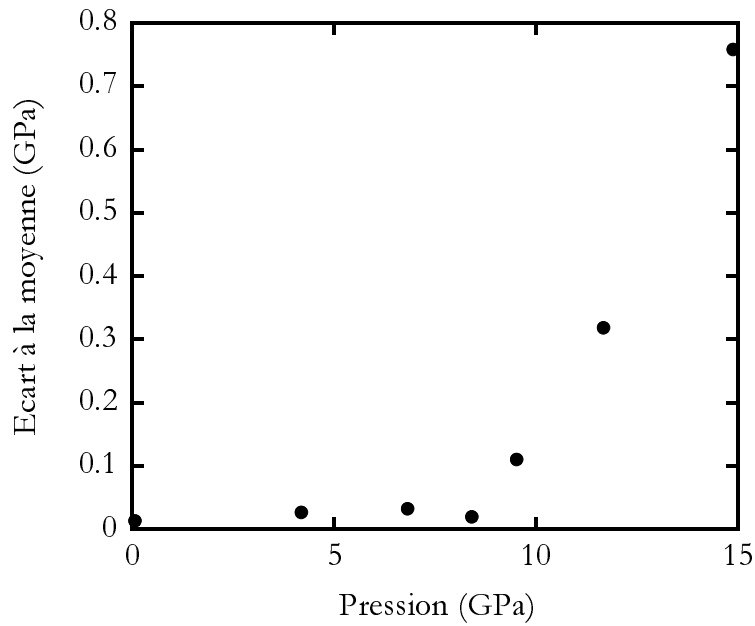
**Mesure sous pression** Le principe des mesures *sous pression* est le suivant : un milieu transmetteur est enfermé dans une chambre de pression avec l'échantillon et les fils de mesures, cette chambre de pression est comprimée entre 2 enclumes, l'application d'une force sur une enclume déforme la chambre de pression, diminuant son volume et augmentant sa pression interne. La pression est donc appliquée sur l'échantillon indirectement via le milieu transmetteur.

Lors de ce travail, on a utilisé une cellule de pression à enclumes diamants de table 1 mm. Le milieu transmetteur était l'argon. Les limites de pression de ce type de cellule se situent autour de 20 GPa. L'hydrostaticité de l'argon (entre autres!) a été vérifiée par J. Thomasson et M-J. Blanchard : elle est excellente jusqu'à 8GPa (Cf. figure IV.13).

La mesure de calorimétrie alternative sous pression repose sur une technique similaire à celle décrite précédemment à l'exception du chauffage qui est optique (Cf. figure IV.14). Un thermocouple Au/AuFe(0.07%) soudé par micro-soudure sur l'échantillon détecte les oscillations de température de l'échantillon en réponse à une excitation thermique optique alternative à la pulsation  $\omega$ . Le signal est amplifié par un transformateur et un pré-amplificateur puis mesuré à la même pulsation  $\omega$  par une détection synchrone. La mesure de pression se fait in-situ grâce à la fluorescence de grains



**FIG. IV.12:** *Montage de calorimétrie alternative à pression nulle.*



**FIG. IV.13:** *Ecart à la moyenne de la pression dans la chambre de pression chargée à l'argon. Jusqu'à 8 GPa, l'hydrostaticité de l'argon est excellente.*

de rubis présents dans la chambre de pression. Dans le cryostat à  $^4\text{He}$ , le changement de pression est assuré par un système de génération de force à basse température [125]. Dans le cryostat à  $^3\text{He}$ , nous avons dû réchauffer la cellule à température ambiante chaque fois que la pression devait être changée. La mesure de la température du bain thermique est assurée par un thermomètre de carbone placé dans le corps de la cellule ou fixé dans un anneau de cuivre serré autour celle-ci. Les

photos IV.15(a), IV.15(b) et IV.15(c) montrent l'évolution de la chambre de pression entre 2.1 GPa et 4.2 GPa. Le changement est minime : seule l'isolation électrique, consistant en un mélange de poudre d'alumine incorporé à de la résine époxy (stycast), rentre progressivement dans la chambre de pression.

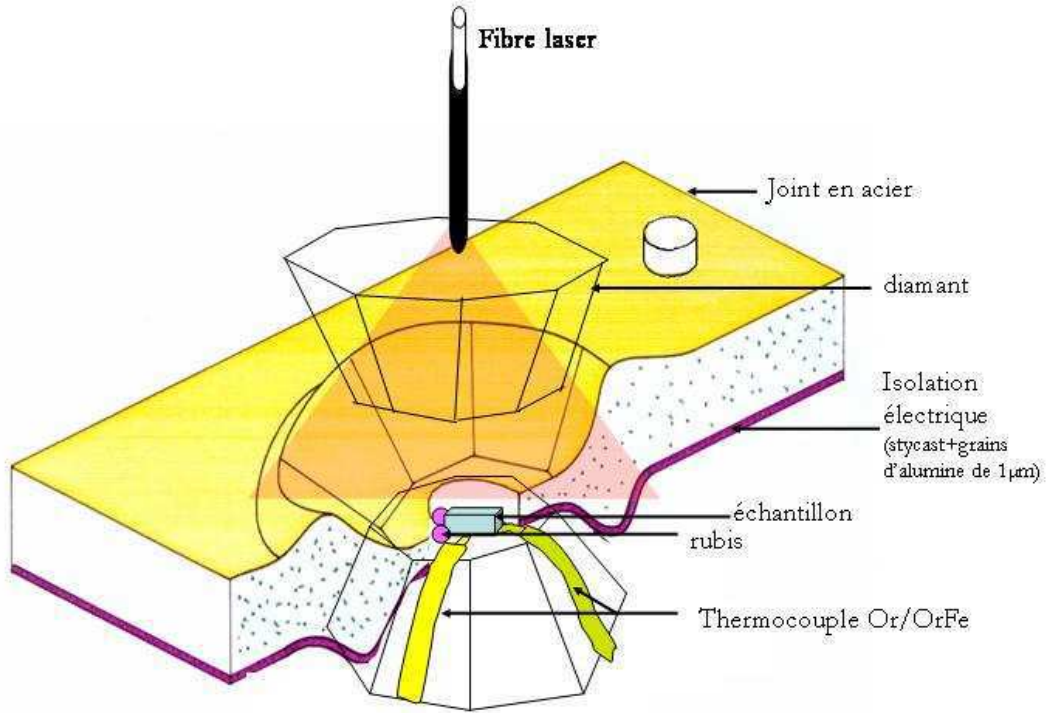


FIG. IV.14: Schéma du montage de calorimétrie alternative en cellule à enclumes diamant

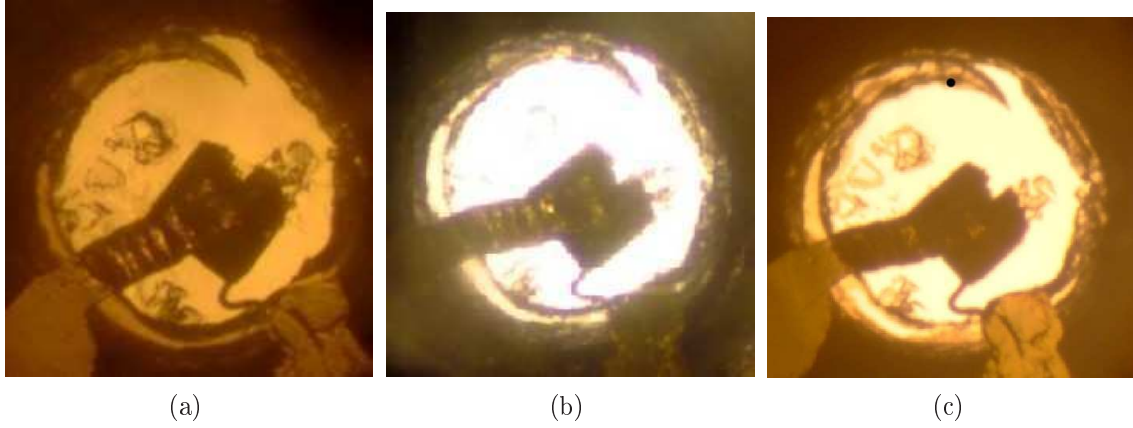
Une description plus détaillée du système se trouve dans la thèse de A. Demuer [32].

#### IV.2-d.3 Adaptation de la mesure de calorimétrie alternative sous pression à un cryostat à $^3\text{He}$ : amélioration technique

Le dispositif de calorimétrie alternative sous pression existait dans un cryostat à  $^4\text{He}$ . Nous l'avons adapté à un cryostat à  $^3\text{He}$ . Pour cela, un système de fibres optiques a été installé.

Le but évident est d'atteindre de plus basses températures. Or, le chauffage optique qui arrive juste derrière le diamant mobile va aussi être appliqué autour de l'échantillon à cause de la divergence du faisceau et de la distance séparant le bout de la fibre optique de l'échantillon.  $T_B$  dépend donc de la puissance du chauffage optique  $P_0$ . Mais le signal est aussi proportionnel à  $P_0$ . Nous devons donc faire un compromis. Ce compromis est d'autant moins limitant que le signal est stable. C'est pourquoi le principal changement s'est porté sur le chauffage optique : d'un laser à argon ionisé ( $\lambda=476.5$  nm) de puissance maximum de 50 mW haché mécaniquement, nous sommes passés à une diode laser rouge de puissance maximum 20 mW asservie électroniquement en puissance.





**FIG. IV.15:** (a) : photo de la chambre de pression d'une cellule à enclumes diamants à  $P = 2.1 \text{ GPa}$ . (b) :  $P = 3.2 \text{ GPa}$  (c) :  $P = 4.2 \text{ GPa}$ .

Le montage électronique est le suivant (Cf. figure IV.16) : la détection synchrone fournit une tension alternative qui, après ajout d'une tension dc grâce au convertisseur (pour atteindre la plage de tension de travail de la diode laser), sert à piloter la puissance de la diode ( $\Delta P \propto \Delta V$ ).

Le premier avantage provient de la stabilité en puissance de la diode laser. Un système électronique mesure en permanence la puissance émise et l'ajuste. La figure IV.17 compare la stabilité au cours du temps du laser et de la diode laser en se basant sur la mesure du signal du thermocouple à 1 K. Il est clair que la diode laser est beaucoup plus stable : moins de puissance est nécessaire pour obtenir un signal mesurable et  $T_{B_{min}}$  est donc plus faible.

La large plage de fréquences de travail accessible constitue le deuxième avantage. En effet, avec le hacheur mécanique, nous étions limités à 12 Hz et 4800 Hz. Avec la diode laser, les limites sont au-delà de nos besoins et la puissance est sinusoïdale. Enfin, la phase du signal sera mieux connue qu'avec un hacheur mécanique.

L'utilisation d'une diode laser implique quelques inconvénients car sa puissance est limitée :

- il sera donc difficile de mesurer une grand chaleur spécifique ( $T_{ac} \propto P_0/C$ ) notamment pour suivre une transition à haute température.
- un laser reste nécessaire pour la lecture de la pression par fluorescence des rubis

La figure IV.18 montre  $T_{B_{min}}$  en fonction de la tension appliquée à la diode laser. Expérimentalement, une tension de 0.5 V était suffisante pour nos mesures.

Si nous désirons augmenter le signal sur le thermocouple, la température minimum du bain peut rapidement devenir importante, passant de 470 mK sans chauffage à 650 mK avec une tension d'excitation de 3V. Un effort a été fait sur la position de la fibre optique (la plus proche possible du diamant) et pourra être fait sur l'ouverture numérique de la fibre et son diamètre. (Notons qu'un essai avec une fibre optique en silice de  $600 \mu m$  de diamètre a été fait. Malheureusement, sa gaine est poreuse, un bon vide ne pouvait être obtenu.)

Lors de cette thèse, nous avons suivi les deux transitions supraconductrices  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la pression. Or, l'écart entre les 2  $T_c$  est de l'ordre de seulement 150 mK et leurs dépendances vis à vis de la pression sont très faibles. Une précision importante sur la température réelle de l'échantillon était donc indispensable.

La température réelle de l'échantillon dépend de l'écart de température moyen  $T_{DC}$  entre l'échantillon et la cellule. Celui-ci dépend de la fuite thermique  $\kappa_B$ . Nous avons évalué  $T_{DC}$  directement sur le thermocouple par une mesure au nanovoltmètre à basse température en fonction de la puissance de chauffage. Nous espérons qu'il n'y a pas de gradient de température entre la

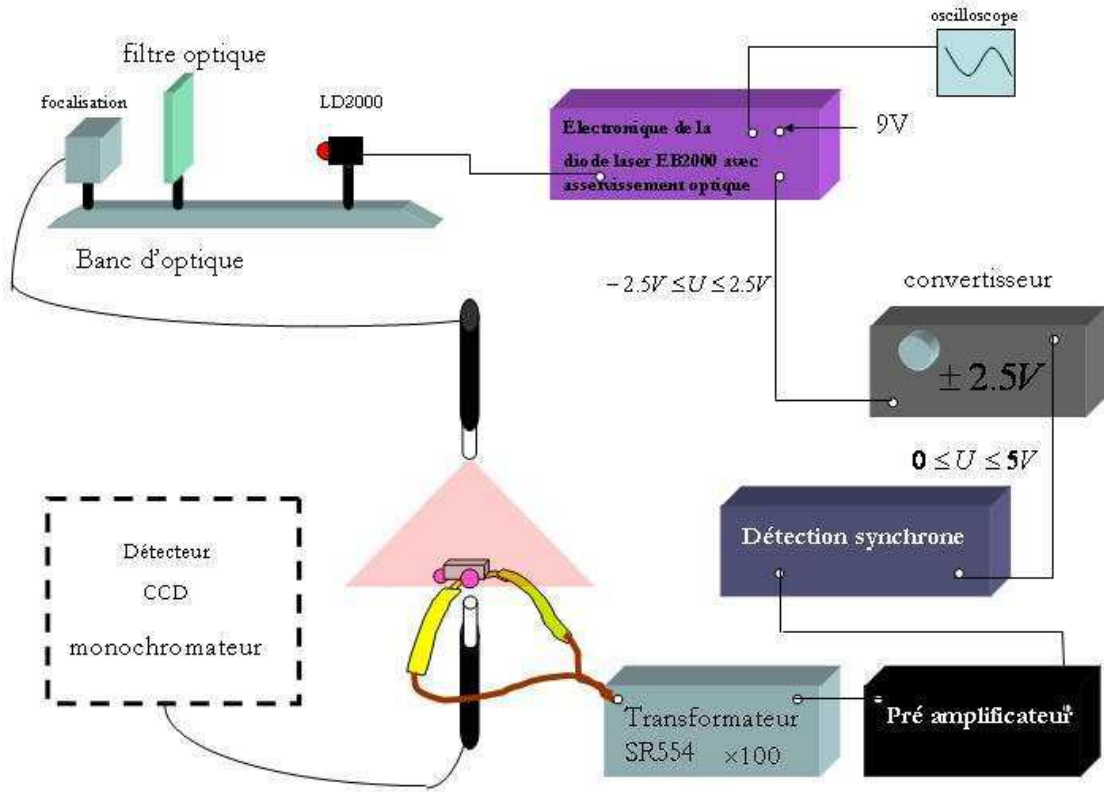


FIG. IV.16: Schéma de la mesure de calorimétrie alternative sous pression avec chauffage par diode laser

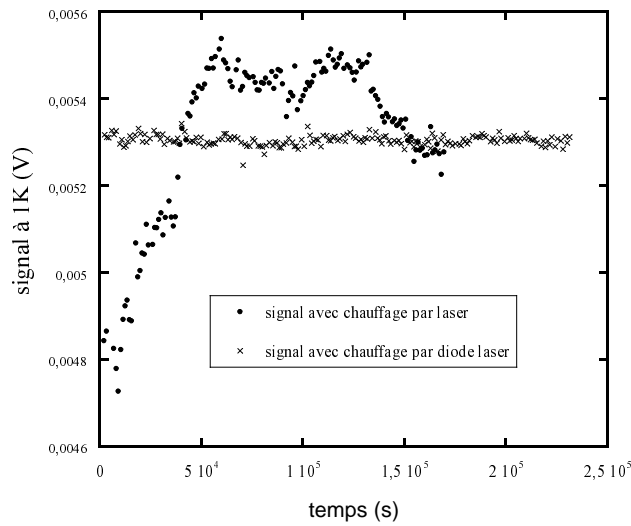
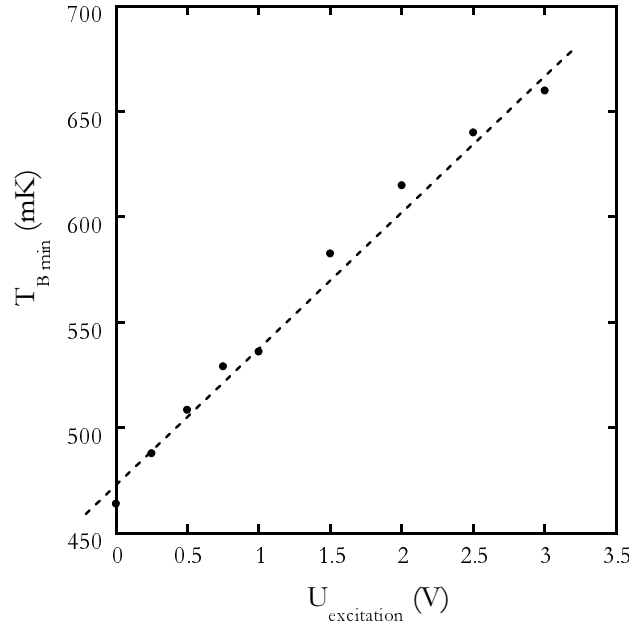


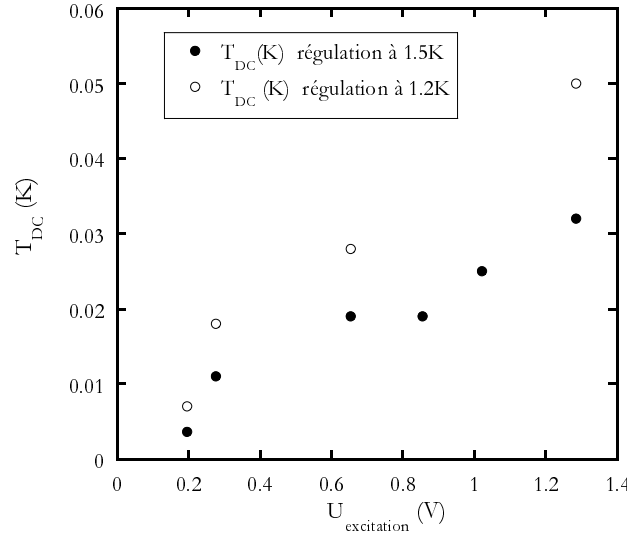
FIG. IV.17: Comparaison de la stabilité du signal dans la même cellule à 1 K selon le type de chauffage : laser ou diode laser

lecture de  $T_B$  sur la cellule et le bout des fils du thermocouple.

$T_{DC}$  se situe entre 4 mK et 50 mK pour une tension d'excitation inférieure à 1.5 V (Cf. figure IV.19), il varie beaucoup avec la puissance d'excitation. La température moyenne réelle de l'échantillon devrait être égale à  $T_B + T_{DC}$ . Traçons  $T_B + T_{DC}$  en fonction de l'excitation thermique (Cf.

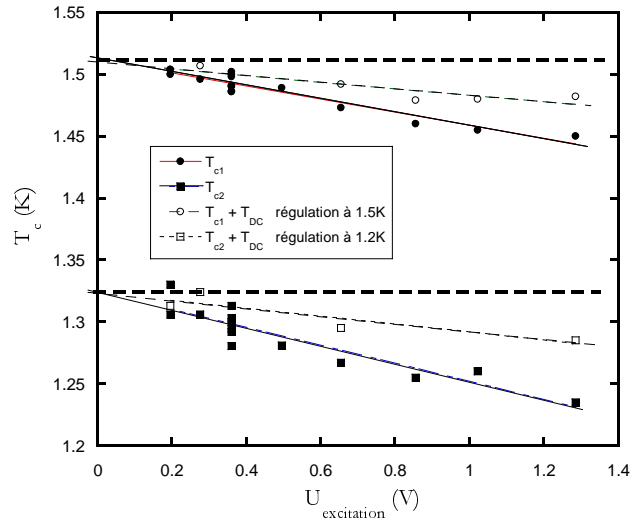


**FIG. IV.18:** *Température minimum atteinte sur le bain thermique en fonction de la tension d'excitation de la diode laser*



**FIG. IV.19:** *Gradient moyen de température entre l'échantillon et le thermocouple Au/AuFe(0.07%)  $T_{DC}$  en fonction de la puissance du chauffage et pour 2 températures de régulation 1.2 K et 1.5 K*

figure IV.20). Etant donné que  $T_{DC}$  varie avec la température de régulation, nous corrigeons chaque  $T_c$  d'un  $T_{DC}$  mesuré avec  $T_B \simeq T_c$ . Il est clair sur la figure IV.20, en comparant avec l'horizontale attendue en tirets épais, que la température réelle de l'échantillon ne peut s'obtenir en ajoutant simplement  $T_{DC}$  à  $T_B$ . Deux possibilités à cela, soit le thermocouple n'est pas suffisamment précisément étalonné, soit il existe un gradient supplémentaire entre le thermocouple et le thermomètre  $T_B$ . Afin d'évaluer la température réelle de nos transitions, nous les relevons en fonction de la puissance de chauffage que nous faisons varier à la fois en jouant sur la tension d'excitation envoyée par la détection synchrone (il faut alors rerégler le zéro du chauffage) et en utilisant des filtres optiques.



**FIG. IV.20:** Températures de transition supraconductrice  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  relevées à plusieurs puissances et corrigées de  $T_{DC}$ .

La figure IV.20 montre les températures de transition en fonction de  $P_0$ . Par extrapolation linéaire, nous obtenons  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  à puissance nulle, i.e. les températures réelles de transition. Remarquons que la pente  $T_c(P)$  diffère pour  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ . Cela traduit le fait que  $T_{DC} = P_0/\kappa_B$  et que la fuite thermique varie avec la température.

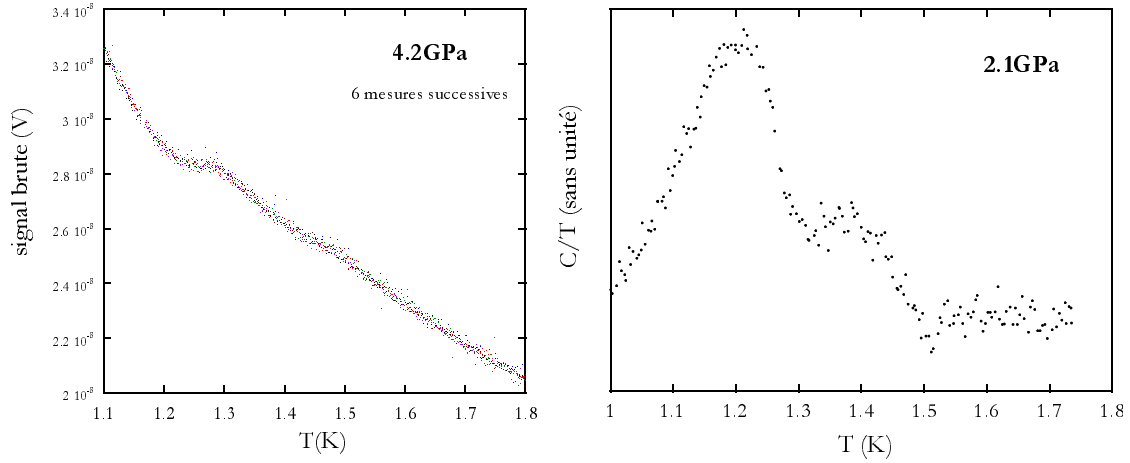
Cette méthode simple donne une très bonne précision sur la température de l'échantillon.

#### IV.2-d.4 Ecarts par rapport au modèle simple et première solution

Il faut tout d'abord dire que la technique de calorimétrie alternative est une méthode très sensible et que, notamment sous pression, elle est un excellent outil pour détecter des transitions. La figure IV.21 l'atteste. A gauche, on peut voir le signal brut du thermocouple en fonction de la température pour le composé  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sous 4.2 GPa et pour 6 passages successifs. Le signal est reproductible et les 2 transitions sont détectables. A droite, en corrigeant le signal, il nous est aisé de déterminer les températures de transition et de construire ainsi le diagramme de phase sous pression.

Cependant, tout n'est pas parfait lors des mesures de  $C$  sous pression. La fuite thermique est complexe à définir. Elle est constituée des fils du thermocouple mais également du milieu transmetteur et de toute la cellule. De plus, nous ne connaissons ni la puissance effectivement fournie à l'échantillon ni la proportion de chaleur spécifique mesurée provenant de l'environnement, d'autant plus que son volume change avec la fréquence de travail. Il est donc pour l'instant impossible d'obtenir une mesure quantitative.

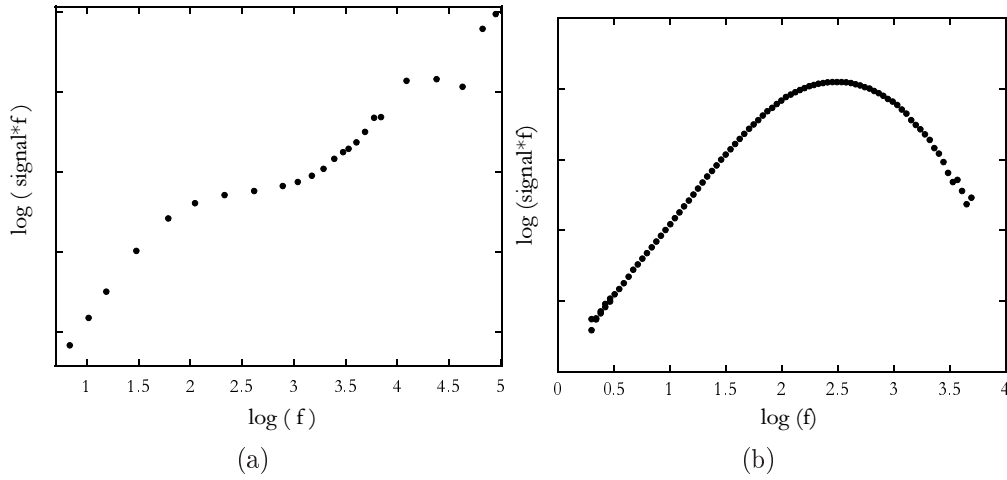
Certaines *difficultés* que le modèle simple n'explique pas sont également apparues. Tout d'abord, de manière récurrente, la caractérisation en fréquence montre une remontée à très haute fréquence (Cf. fig. IV.22(a)), contrairement à ce qui est prévu dans le cas idéal (Cf. fig. IV.9). La figure IV.22(b) montre une caractérisation en fréquence d'un montage de calorimétrie alternative dans une cellule à enclumes diamant. Le chauffage se fait ici par effet Joule dans une résistance de type "jauge de contrainte" collée avec de la Stycast blanche sur l'échantillon. La courbe a une allure différente de celle correspondant à un chauffage laser (Cf. fig. IV.22(a)) : un plateau étroit suivi d'une chute dès 2000 Hz. Il est impossible que cette chute soit due au  $\tau_{int}$ . Enfin, la figure IV.23 montre plusieurs exemples de changement de la variation de la phase avec la fréquence de travail.



**FIG. IV.21:** Résultats de mesure de calorimétrie alternative sur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sous pression. A gauche : signal brut en fonction de  $T$  à 4.2 GPa et pour 6 passages différents. La reproductibilité est excellente (le chauffage est assuré par une diode laser). A droite : signal à 2.1 GPa corrigé. Les températures de transition sont facilement déterminées.

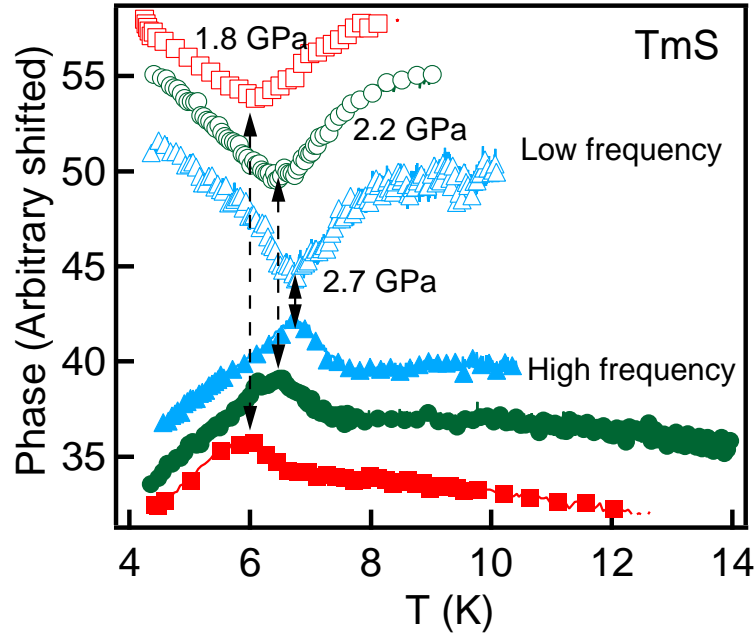
Normalement,  $\phi$  varie comme  $-C_S$ . Or il arrive souvent que lorsque la fréquence augmente  $\phi$  varie comme  $+C_S$ .

Un modèle développé dans l'annexe 1 permet d'expliquer ces deux caractéristiques ainsi que l'inversion de la phase à haute fréquence. Il nous a aussi donné l'occasion d'évaluer qualitativement la contribution de l'environnement à la chaleur spécifique mesurée ainsi que la validité semi-quantitative des sauts en chaleur spécifique.



**FIG. IV.22:** (a) : Caractérisation en fréquence d'un montage de calorimétrie alternative dans une cellule à enclumes diamant à chauffage par laser (b) : Caractérisation en fréquence d'un montage de calorimétrie alternative dans une cellule à enclumes diamant à chauffage par effet Joule.

En résumé des résultats de l'annexe 1, nous pouvons dire que la remontée à haute fréquence de la caractérisation  $f * \log(\text{signal})$  versus  $\log(f)$  ainsi que l'inversion de la phase à haute fréquence s'expliquent par un mauvais couplage thermique entre l'échantillon et le thermocouple.  $C_S$  est la plupart du temps sur-évaluée excepté dans le cas d'un chauffage direct de l'environnement. Enfin, le



**FIG. IV.23:** Phase du signal du thermocouple lors d'une mesure de calorimétrie alternative du composé *TmS* mesurée à haute et basse fréquence pour plusieurs pressions. Données fournies par J. Derr. Dans le modèle équation IV.6, la phase varie comme  $-C_S$ . Or ici, pour chaque pression, le sens de la phase s'inverse à haute fréquence.

saut en  $C$  semi-quantitatif évalué par la procédure IV.8 est toujours sous-évalué dans les 2 modèles développés (Cf. annexe 1 pour une description détaillée des calculs).

### IV.3 Other techniques

#### IV.3-a Résistivité

La résistivité a été mesurée par une technique standard 4 pointes en courant alternatif avec une détection synchrone. Les fréquences utilisées sont d'environ 17 Hz et le courant est limité à 10-100  $\mu A$  afin d'éviter un échauffement de l'échantillon par effet Joule dans les résistances de contact. Nous pouvons aisément contrôler un éventuel échauffement de l'échantillon en vérifiant que, par exemple, une température de transition bien définie, ne varie pas avec le courant appliqué. Les 4 fils de mesures sont en or, d'un diamètre de 10  $\mu m$  à 25  $\mu m$ , et sont soit soudés par micro-soudure soit collés avec de la laque d'argent. Cette dernière méthode a été utilisée lorsque nous avons voulu éviter une détérioration de l'échantillon inhérente à la soudure par arc.

#### IV.3-b Magnetic measurements : $M$ and $\chi_{ac}$

Des mesures d'aimantation  $M$  et de susceptibilités alternatives  $\chi_{ac}$  dans un cryostat à dilution ont été effectuées au CNRS/CRTBT par E. Lhotel sur des magnétomètres développés par C. Paulsen [116].

Une méthode d'extraction, permettant une mesure quantitative, couplée à une détection très sensible utilisant la technologie des SQUIDS (Superconducting QUantum Inteference Device) a été employée. L'échantillon est déplacé à vitesse constante à l'intérieur d'un ensemble de 2 bobines enroulées en sens contraire. Le courant induit par ce déplacement circule dans une bobine su-

praconductrice couplée au SQUID par inductance mutuelle. Le système du SQUID est asservi et reste toujours au même point de travail, technique équivalente à celle de notre mesure de chaleur spécifique adiabatique. Le signal est l'intensité de cette rétroaction.

Le signal est alors sinusoïdal en fonction du temps, les 2 extrema correspondant au passage de l'échantillon exactement au centre de l'une des bobines. La valeur recherchée est obtenue par la moyenne des deux extremas. Le rapport entre la valeur absolue mesurée et le signal de sortie est connu par étalonnage (bille de plomb). La susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  a aussi été mesurée en relatif, i.e. l'échantillon est immobile au centre de l'une des bobines. Cette technique ne permet pas de déterminer une valeur absolue mais est plus sensible notamment de par l'absence de vibration mécanique.

La sensibilité de détection est de  $10^{-7}emu$  à  $10^{-9}emu$  selon la mesure effectuée.

Nous avons mesuré l'aimantation  $M$  :

- en fonction du champ magnétique dc appliqué (cycle d'hystérésis, courbes d'aimantation) nous avons alors accès au premier champ critique  $H_{c1}$
- en fonction de la température en "Zero Field Cooled", i.e. en refroidissant à champ nul puis en appliquant le champ magnétique, et en "Field Cooled", i.e. en refroidissant sous champ magnétique. La comparaison de ces 2 mesures permet notamment de connaître la proportion de l'effet Meissner (volume de l'échantillon qui est supraconducteur donc qui expulse le champ magnétique en dessous de  $T_c$ ).

La susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  est définie par :

$$\chi_{ac} = \left( \frac{dM}{dH_{ac}} \right)_{H_{dc}}$$

$$\chi_{ac} = \chi' + i\chi''$$

Les mesures sont réalisées avec des fréquences typiques de 2 Hz et un champ alternatif  $H_{ac}$  faible d'environ 1.3Oe.

$\chi''$  représente la dissipation du système. Les mesures de  $\chi_{ac}$  en fonction de la température nous ont permis de sonder la transition supraconductrice avec précision.

## Susceptométrie pour petits échantillons

Afin de mesurer la susceptibilité alternative (en relatif) d'un très petit échantillon ( $160 \times 200 \times 40 \mu m^3$ ), nous avons construit un susceptomètre en fibre de verre de très petite taille (Cf. figure IV.24) améliorant ainsi le facteur de remplissage  $V_{\text{échantillon}}/V_{\text{bobine secondaire}}$ . Il est constitué d'une bobine primaire d'excitation collée autour d'une paire de bobines secondaires alignées selon leur axe et montées en opposition (bobinées en sens inverse). L'échantillon est placé au centre de l'une des 2 bobines secondaires. Ainsi, le signal provenant de l'environnement supposé le même dans les 2 zones est soustrait directement à celui mesuré dans la zone échantillon.

Sur la bobine primaire de 3.5 mm de diamètre percée d'un trou de 2.5 mm de diamètre et de 6 mm de long ont été bobinés 600 tours de fil de cuivre auto-collant de  $50 \mu m$  de diamètre ( $70 \Omega$  à 300 K). Le champ magnétique créé est alors de l'ordre de 0.12 T/A soit 1.2 Gauss/mA.

Sur les 2 bobines secondaires de 0.5 mm de diamètre percées d'un trou de 0.3 mm de diamètre et de 0.75 mm de long ont été bobinés manuellement 440 tours \* 2 de fil de cuivre de  $14 \mu m$  de diamètre ( $350 \Omega$  à 300 K). Enfin, la compensation fine (pour ajuster des éventuelles erreurs sur le nombre de tours ou d'asymétrie du bobinage) est assurée par une troisième bobine (60 tours de fil de cuivre de  $50 \mu m$ ) directement enroulée asymétriquement sur la bobine primaire.

Le courant d'excitation est fourni par une détection synchrone (typiquement 1.4 V sur une résistance de  $479\Omega$  à 375 Hz). Le signal des bobines secondaires amplifié par un transformateur  $\times 100$  et par un pré-amplificateur  $\times 100$  est lu par cette même détection.

L'échantillon est thermalisé par un fil de cuivre de  $200\ \mu\text{m}$  de diamètre qui traverse les 2 bobines secondaires. Le taille non négligeable de ce fil peut conduire à des effets courants de Foucault selon la fréquence utilisée. Nous avons privilégié une bonne connaissance de la température de l'échantillon à la qualité (valeur quantitative, dérive) du signal.

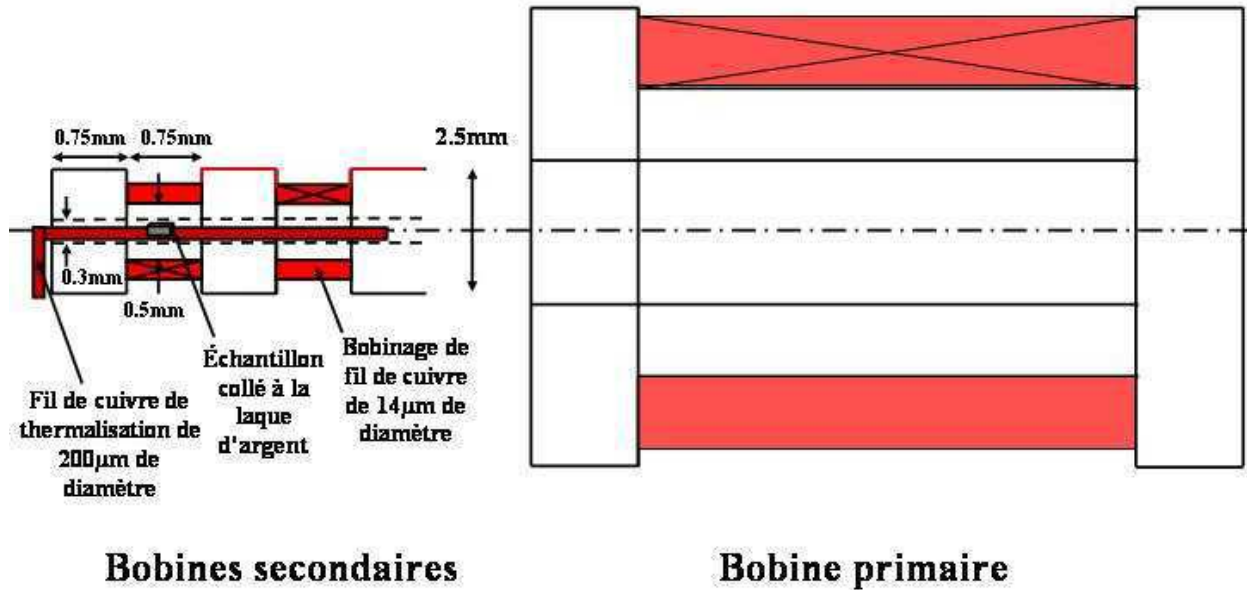
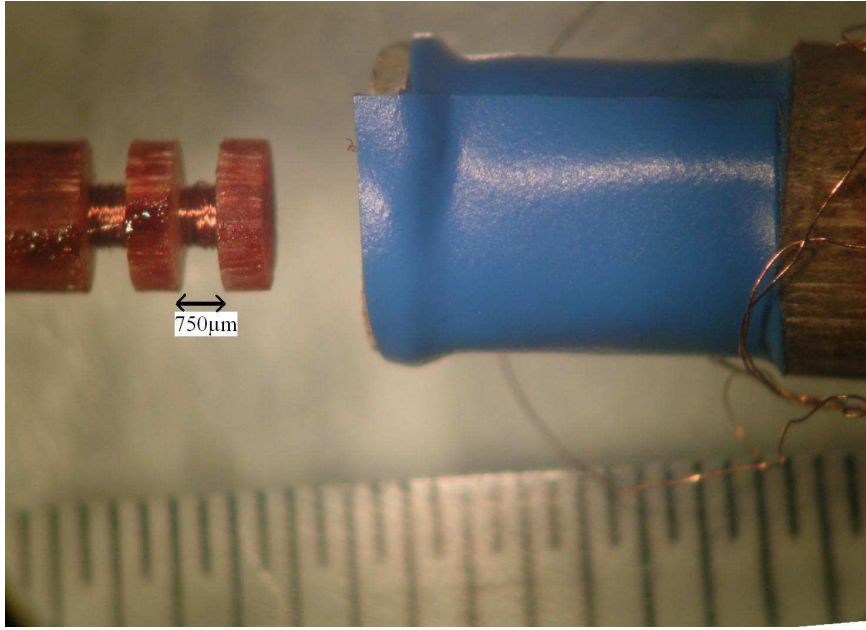


FIG. IV.24: Schéma du susceptomètre de très petite taille en fibres de verre construit manuellement.

Au-dessus de  $T_c$ , si  $\omega$  est faible, le champ pénètre complètement le fil de cuivre et l'échantillon. Le flux dans la bobine de détection ne varie pas et le signal est nul. Au-delà d'une certaine fréquence, la longueur de pénétration ( $\propto \sqrt{1/\omega}$ ) devient plus faible que la taille du fil et le champ magnétique ne pénètre plus entièrement le fil, le fil se comporte comme un supraconducteur excluant le flux magnétique. Un signal apparaît aux bornes de la bobine de détection, signal dépendant de la température, car il en est de même de la résistivité du fil. Ainsi, plus  $\omega$  est grand, plus les effets de courant de Foucault sont présents. Mais le signal total est proportionnel à  $\omega$ . Le compromis entre qualité du signal et courants de Foucault nous a amené à choisir une fréquence d'au moins 87 Hz. La phase était réglée au-dessus de  $T_c$  pour avoir un signal en phase nul (typiquement  $-10^\circ$ ) pour rattraper le déphasage induit par l'ensemble du circuit de mesure.

La figure IV.26 présente deux mesures de susceptibilité sur un échantillon de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  supraconducteur vers 1.7 K avec un champ d'excitation de 0.36 mT et une fréquence de 165 Hz et 87 Hz pour l'insert. Les mesures à 165 Hz dérivent avec la température. En diminuant la fréquence à 87 Hz (insert), le signal dérive beaucoup plus lentement en  $\chi'$  et en  $\chi''$ . On peut donc penser que cette erreur de valeur absolue est imputable aux effets de peau sur le fil de thermalisation. En phase supraconductrice, la dérive est plus forte qu'en phase normale, nous supposons que l'échantillon supraconducteur collé sur le fil de cuivre déséquilibre le système. Ce susceptomètre a déjà subi 3 cyclages thermiques (300 K/ 300 mK) sans dommage.

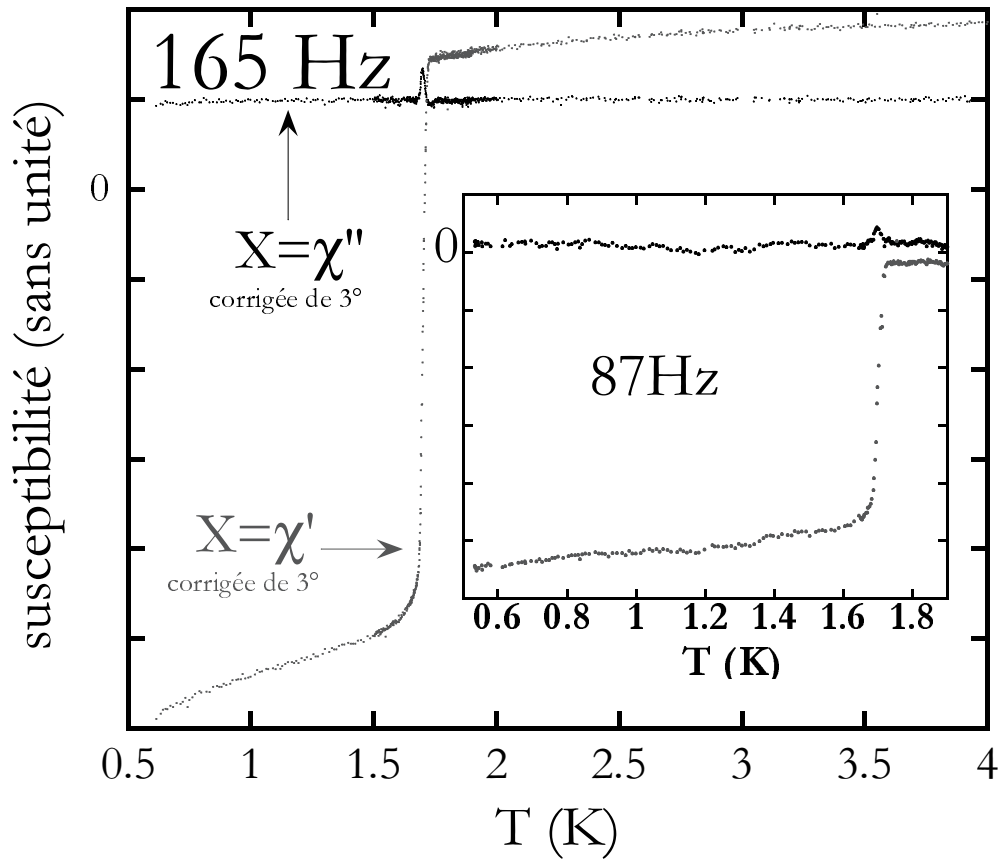




**FIG. IV.25:** *Photo du susceptomètre de très petite taille en fibre de verre construit manuellement*

### Susceptométrie sous pression

Nous avons effectué des mesures de  $\chi_{ac}$  sous pression en cellule à enclumes en alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à table de 2.5 mm de diamètre. La pression peut atteindre 3-4 GPa. L'avantage par rapport à la calorimétrie alternative est qu'aucun fil de mesure n'est nécessaire dans la chambre de pression. Le système de mesure est le même que celui décrit précédemment. L'ensemble des 2 bobines de détection enroulées en opposition est placé au plus près de l'échantillon mais hors de la chambre de pression, i.e. autour des enclumes. La bobine d'excitation et sa compensation sont placées autour de la cellule. La fréquence de travail est typiquement 77 Hz. Le signal présente une dérive qui provient du fait que les bobines sont sous vide : un gradient thermique entre les 2 bobines de détection dépendant de  $T$  s'installe, les inductances diffèrent alors et le réglage du zéro du signal sur la compensation n'est plus valable. Cette mesure permet d'établir un diagramme de phase sous pression, notamment un diagramme de phase supraconducteur.



**FIG. IV.26:** Partie réelle et imaginaire de  $\chi_{ac}$  de l'échantillon "L1-5", plaquette du lot "L1" mesurée dans le susceptomètre construit manuellement. Le champ d'excitation est  $H_{ac}=0.36$  mT et la fréquence est 165 Hz et 87Hz pour l'insert. A 165Hz, le signal dérive avec la température. En diminuant la fréquence, la dérive s'atténue. Des effets de peau en sont certainement responsables.

# Specific heat at zero magnetic field of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

*Cette partie est consacrée à l'étude de la chaleur spécifique sous champ nul. Nous montrons qu'il est délicat d'extraire le terme électronique,  $\gamma_{el}$ , de la chaleur spécifique et donc d'évaluer l'augmentation de la masse effective des quasi-particules. En effet, l'anomalie Schottky due aux niveaux de champ cristallin calculée par un modèle simple est, à elle seule, supérieure à la mesure (Cf. figure V.3). I. Fomin propose un modèle pour calculer cette anomalie Schottky réduite en tenant compte des interactions magnétiques entre ions Pr (Cf. figure V.7, p. 69). L'entropie est alors étalée vers les hautes températures. La constante de couplage extraite de l'interpolation est cohérente avec celle mesurée par diffusion neutronique [85]. Nous évaluons alors  $\gamma_{el}$  entre 300 et 750 mJ/K<sup>2</sup>.mol. Le large saut en chaleur spécifique à la transition supraconductrice confirme la présence de quasi-particules lourdes ainsi que leur implication dans la supraconductivité, et atteste d'une supraconductivité en couplage fort (Cf. p. 78). La masse effective des quasi-particules changent peu en dessous de  $T_c$ . L'analyse de la dépendance en température de la chaleur spécifique dans la phase supraconductrice n'est pas pertinente en l'état actuel de la connaissance de la forme de l'anomalie Schottky.*

## Chapitre V

# Specific heat at zero magnetic field of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

Ce chapitre sera consacré à l'analyse de la chaleur spécifique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  à champ nul. Nous partirons d'analyses proposées dans la littérature, les commenterons et, notamment pour l'interpolation de la chaleur spécifique en phase normale, nous proposerons une alternative.

Une analyse de la chaleur spécifique avait déjà été fournie par Vollmer et al. [150] ou par Maple et al. [98]. A l'époque, la controverse entre état de base singulet  $\Gamma_1$  ou doublet  $\Gamma_{23}$  de l'ion Pr était d'actualité et leurs analyses de la chaleur spécifique étaient faites en supposant un état de base  $\Gamma_{23}$  car lui seul rendait facilement compte des mesures de chaleur spécifique. Depuis, un consensus s'est pratiquement établi autour d'un état de base singulet  $\Gamma_1$  des ions Pr. La seule nouvelle analyse avec  $\Gamma_1$  comme état de base était celle de Frederick et al. [44] qui, comme nous le verrons, présente certaines lacunes. Il est donc intéressant d'analyser la chaleur spécifique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  à champ nul en sachant que l'état de base des ions Pr est un singulet et parce que nos valeurs de chaleur spécifique sont supérieures et présentent un saut supraconducteur plus élevé. Nous commencerons par étudier la chaleur spécifique en phase normale puis en phase supraconductrice.

### V.1 Analysis of the normal phase specific heat

Dans cette partie, nous nous concentrons sur l'interpolation de la chaleur spécifique en phase normale ( $T > T_c$ ). Nous voulons en extraire la chaleur spécifique électronique,  $\gamma_{el}$  donc la masse effective  $m^*$  des quasi-particules. En effet, une question essentielle et toujours d'actualité est l'origine de l'augmentation de la masse effective des quasi-particules dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . L'état de base non magnétique singulet de ce composé peut masquer un processus Kondo magnétique simple, un effet plus exotique pourrait donc être impliqué.

Avant de discuter des origines possibles de l'augmentation de la masse effective, il est essentiel de savoir sur quelle plage de température la masse est importante. Actuellement, la seule signature indiscutable provient de deux observations, d'une part le large saut en  $C$  à la transition supraconductrice et d'autre part la pente  $\partial H_{c2}/\partial T(T \rightarrow 0)$ . Maple et al. donnent ainsi  $\Delta C/T_c = 632 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$  [96, 98] et Bauer et al. calculent  $m^* = 50 \cdot m_e$  à partir de la pente  $H_{c2}(T)$  à bas champ [9]. Nous savons donc seulement que des masses lourdes existent près de  $T_c$ .

A partir des mesures de Haas-van Alphen, Sugawara et al [140] estiment  $\gamma_{el}$  à environ  $150 \text{ mJ/mol.K}^2$  soit seulement trois fois plus que le terme électronique de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  et au moins deux fois moins que ce qu'ont évalué Bauer ou Maple. L'étude de la résistivité ne fournit pas de preuve de la présence de masse lourde : elle a un comportement de type liquide de Fermi  $\rho = \rho_0 + A \cdot T^2$  entre 8 K et au moins jusqu'à 40 K avec un coefficient  $A = 0.009 \mu\Omega \cdot \text{cm/K}^2$  ce qui avec la relation de

Kadowaki-Woods [75] conduit à un terme de chaleur spécifique électronique faible de seulement  $\gamma_{el} \sim 30 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ . Par conséquent, une température de 8 K pourrait être la limite supérieure de l'apparition de quasi-particules lourdes. Nous allons donc entreprendre une analyse de la chaleur spécifique pour reconnaître une plage de température où apparaissent les quasi-particules lourdes. Nous reprendrons dans un premier temps l'interpolation effectuée par Frederick et al. [44], nous discuterons de ses limites puis nous présenterons le calcul de  $C$  proposé par Igor Fomin qui prend en compte les interactions magnétiques entre sites de terre rare. Après avoir effectué un bilan entropique qui nous fournira des limites pour  $\gamma_{el}$ , nous aborderons le problème des différences de valeurs absolues de  $C$  pour les différents lots d'échantillons.

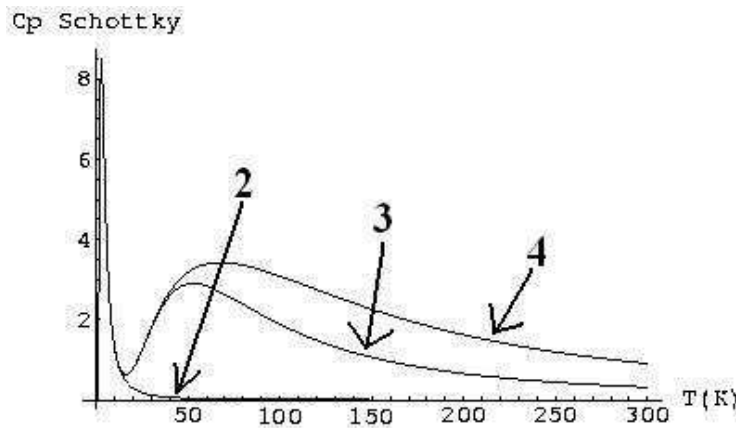
### V.1-a Fit of the normal phase specific heat

Nous avons choisi d'interpoler la chaleur spécifique du lot "L1". Nous ne pouvons pas exclure complètement qu'une amélioration future de la qualité des échantillons permette d'obtenir des valeurs de  $C$  différentes (à la section VI.3, on peut voir que la valeur absolue de  $C$  est liée à la qualité des échantillons). Mais plusieurs indices nous permettent de penser que la valeur de  $C$  de ces lots est proche de celle des échantillons parfaits : les valeurs sont reproductibles à l'intérieur du lot "L1" et avec le lot "S1", les meilleurs  $RRR$  sont obtenus pour ces deux lots, le saut en  $C$  à la transition supraconductrice est le plus élevé.

Les contributions à  $C$  en phase normale sont :

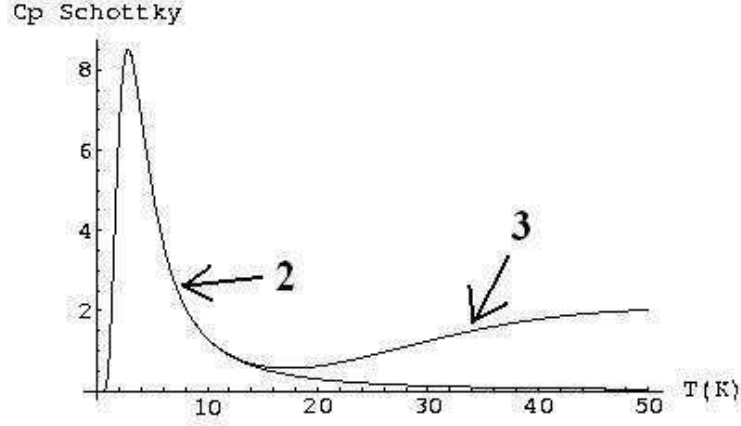
- $C_{ph}$ , la chaleur spécifique des phonons.  $C_{ph} \propto T^3$  au moins lorsque  $T \leq \theta_{Debye}/50$ ,
- $C_S$ , la chaleur spécifique responsable de l'anomalie Schottky vers 3 K et due à l'existence des niveaux excités de l'ion Pr,
- $C_R$ , la chaleur spécifique du mode de vibration local (dit "Rattling") de l'ion Pr dans sa cage d'antimoine,
- $C_{el}$ , la chaleur spécifique électronique

Nous pouvons tout de suite évaluer l'importance de ces différents termes à basse température. La figure V.1 montre les chaleurs spécifiques dues aux niveaux de champ cristallin en prenant en compte le 1er niveau excité vers 8 K, puis le premier et le deuxième vers 130 K et enfin les 3 niveaux excités.



**FIG. V.1:** Chaleur spécifique de Schottky  $C_S$  calculée dans un modèle simple (niveau non élargi, ions Pr isolés les uns des autres, ...) en prenant en compte successivement les quatre niveaux de champ cristallin (4), les trois premiers (3) ou les deux premiers (2). En-dessous de 40 K, l'effet du dernier niveau est négligeable.

Le 3ème niveau de champ cristallin ne rentre en jeu qu'à partir de 40K. Nous le négligerons. La figure V.2 est un agrandissement de la figure V.1. Il apparaît que, jusqu'à 13 K, nous pouvons interpoler  $C$  en ne prenant en compte que le premier niveau excité de champ cristallin de l'ion Pr.



**FIG. V.2:** Chaleur spécifique de Schottky  $C_S$  calculée dans un modèle simple (niveau non élargi, ions Pr isolés les uns des autres, ...) en prenant en compte les deux premiers niveaux de champ cristallin (2) puis les trois premiers niveaux de champ cristallin (3). Cette figure est un agrandissement de la figure V.1. Au dessus de 13 K, la contribution à  $C_S$  du 3ème niveau de champ cristallin est négligeable.

Nous pouvons également évaluer la contribution à  $C$  du mode propre d'oscillation des ions Pr par la relation la plus simple :

$$C_R = N_A \cdot k_B \cdot 3 \cdot \frac{\Delta_R}{T} \cdot \frac{e^{\Delta_R/T}}{(e^{\Delta_R/T} - 1)^2} \quad (\text{V.1})$$

où  $\Delta_R$  est l'énergie d'activation du mode d'oscillation dit de "rattling".

Dans la littérature,  $\Delta_R$  est reportée égale à 168 K par Goto et al. [54] et à 75 K par Cao et al. [19]. Dans les deux cas, la contribution du "rattling" à  $C$  est négligeable jusqu'à 15 K.

Fort de ces observations, nous allons interpoler la chaleur spécifique en phase normale. Nous allons d'abord voir comment l'évaluation de  $C_S$  va introduire une complication dans l'interpolation de  $C$ .

Dans le modèle le plus simple, i.e. avec deux niveaux non élargis de dégénérescence  $g_0$  et  $g_1$  séparés d'un gap  $\Delta_{CEF}$  indépendant de la température, la chaleur spécifique  $C_S$  pour un atome de Pr se calcule à partir des relations II.4 :

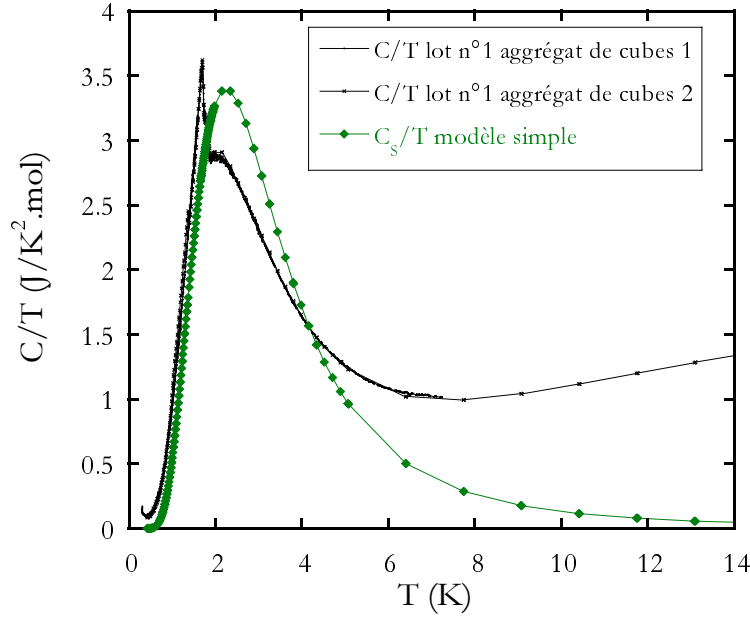
$$\text{avec } Z = g_0 + g_1 \cdot e^{-\Delta_{CEF}/k \cdot T}$$

$$\text{on obtient } C = k_B \cdot \frac{g_0}{g_1} \cdot \left( \frac{\Delta_{CEF}}{k \cdot T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\Delta_{CEF}/k \cdot T}}{\left( 1 + \frac{g_0}{g_1} \cdot e^{\Delta_{CEF}/k \cdot T} \right)^2} \quad (\text{V.2})$$

$$(\text{V.3})$$

Pour obtenir  $C_S$  pour une mole de Pr, il suffit de multiplier par le nombre d'Avogadro  $N_A$  ( $N_A \cdot k = R$ ). Notons que ceci implique qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes de Pr. Il est maintenant admis que le niveau de base est un singulet  $\Gamma_1$  et le premier état excité un triplet  $\Gamma_4^{(2)}$ , soit  $g_0 = 1$

et  $g_1 = 3$ . Les mesures de diffusion inélastique de neutrons sur le composé donne  $\Delta_{CEF}=0.7$  meV soit environ 8 K.

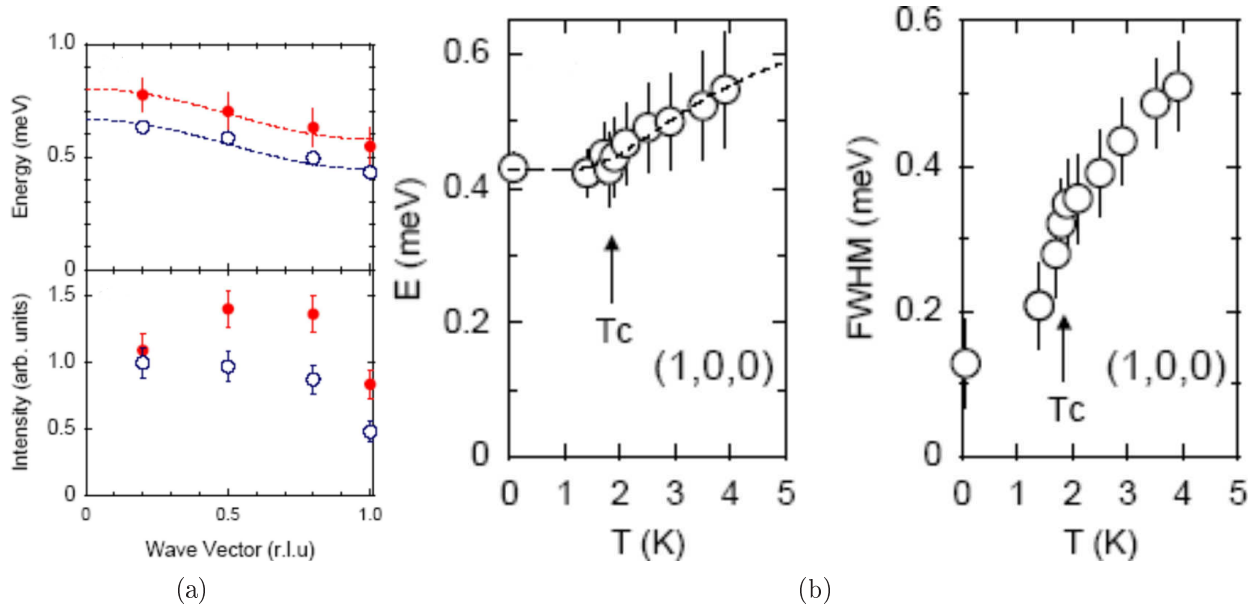


**FIG. V.3:** Comparaison entre  $C$  mesurée et  $C_S$ , l'anomalie Schottky calculée dans le modèle le plus simple. Nous ne pouvons pas interpoler la chaleur spécifique en utilisant la relation simple V.2 pour  $C_S$  car la valeur obtenue par ce modèle dépasse  $C$  entre 2 et 4 K. L'entropie est distribuée vers les hautes températures.

La figure V.3 montre la chaleur spécifique de deux agrégats de cubes du lot "L1", donnant la même valeur absolue, et le calcul de la chaleur spécifique  $C_S$  dans le modèle le plus simple décrit ci-dessus et avec  $\Delta_{CEF} = 8$  K.  $C_S$  est au maximum 15% plus élevée que la chaleur spécifique  $C$ . Il n'est pas envisageable que la totalité de l'écart provienne de la présence d'une phase parasite (flux ou Osmium). Cela supposerait en effet que la phase parasite représente plus de 15% de la masse totale (non reportée jusqu'à maintenant) avec de plus une distribution homogène dans les échantillons du fait de la stabilité de cette valeur absolue maximale à l'intérieur de nos lot "L1" et "S1". L'hypothèse de lacunes en Pr n'est pas totalement exclue bien qu'il soit difficile d'imaginer un taux de lacunes de plus de 15% qui n'aurait pas été déjà caractérisé. Quoi qu'il en soit, les mesures de diffusion inélastique de neutrons par Kuwahara et al. (Cf. figure V.4 extraite de [85]) montrent une dispersion de  $\Delta_{CEF}$  en fonction du vecteur d'onde de transfert  $\vec{q}$  et un changement de  $\Delta_{CEF}$  avec la température. Ceci prouve que les ions Pr sont en interaction et confirme que le modèle simple ne peut pas s'appliquer. Ainsi, l'entropie sera distribuée vers les plus hautes températures par rapport au modèle simple présenté figure V.3, la chaleur spécifique sera plus faible autour de 2 K et plus élevée au-dessus de  $\sim 5$  K que ce que prévoit le modèle simple. La difficulté pour déterminer le terme électronique de  $C$  proviendra donc principalement de la difficulté à connaître  $C_S$ .

#### V.1-a.1 Interpolation du type "Frederick"

Pour palier au problème de la détermination de  $C_S$ , Frederick et al., [44], ont interpolé  $C$  par  $C_{el} + C_{ph} + a \cdot C_S$  où  $a$  est une constante,  $C_S$  est la chaleur spécifique de l'anomalie Schottky du modèle simple (équation V.2),  $C_{el} = \gamma_{el} \cdot T$  et  $C_{ph}$  est prise proportionnelle à  $T^3$ .



**FIG. V.4:** Données extraites de [85] (a) : ronds pleins : 3.9 K, ronds creux : 0.07 K. En haut : relation de dispersion du pic dû au niveau de champ cristallin des Pr. La  $\vec{q}$ -dépendance prouve que les atomes de Pr sont en interaction. En bas : Intensité de ce même pic en fonction du vecteur de transfert  $\vec{q}$  (b) : A gauche : Position en énergie du pic de diffusion neutronique au vecteur de transfert  $\vec{q} = (110)$  en fonction de la température. A droite : largeur du même pic en fonction de la température. La dépendance avec la température de la position du pic montre que des interactions entre Pr sont présentes dans ce composé. L'évolution avec  $T$  de la largeur du pic a été expliquée par Kuwahara et al. par l'hybridation avec les électrons de conduction, hybridation qui chute en dessous de  $T_c$ .

La diminution de l'anomalie Schottky peut être due aux interactions entre ions Pr ou à l'hybridation entre les électrons f et les électrons de conduction. Dans le premier cas, la diminution de  $C_S$  n'est pas reliée à l'augmentation de la masse effective et l'entropie Schottky seule doit être égale à  $R \cdot \ln 4$  à suffisamment haute température. Dans le deuxième cas, les deux systèmes ne sont pas indépendants, l'entropie est transférée du système des niveaux de champ cristallin aux électrons de conduction. Pour retrouver  $R \cdot \ln 4$ , il faudra prendre en compte le terme électronique supplémentaire.

Notons que Frederick et al. ont aussi essayé d'interpoler  $C$  par  $r \cdot (C_{el} + C_{ph} + C_S)$  où  $(1-r)$  représenterait la fraction d'échantillon qui serait une phase parasite (en supposant sa  $C$  nulle). Les valeurs numériques obtenues étaient aberrantes confirmant que la faiblesse de  $C$  par rapport à  $C_S$  ne peut être imputée à la présence d'une phase parasite de chaleur spécifique nulle.

La valeur de  $C/T$  de Frederick et al. [44] sur l'anomalie Schottky ne dépasse pas  $2.7 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$  alors que nous mesurons  $2.97 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$ . De plus, ils ont interpolé le terme phononique jusqu'à 10 K par  $\beta T^3$  alors que nous pouvons voir dans [8] que dès 5 K, le terme phononique de la chaleur spécifique de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  s'écarte du terme en  $T^3$ . Nous effectuons donc la même interpolation en prenant comme terme phononique celui de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ <sup>1</sup> soit :

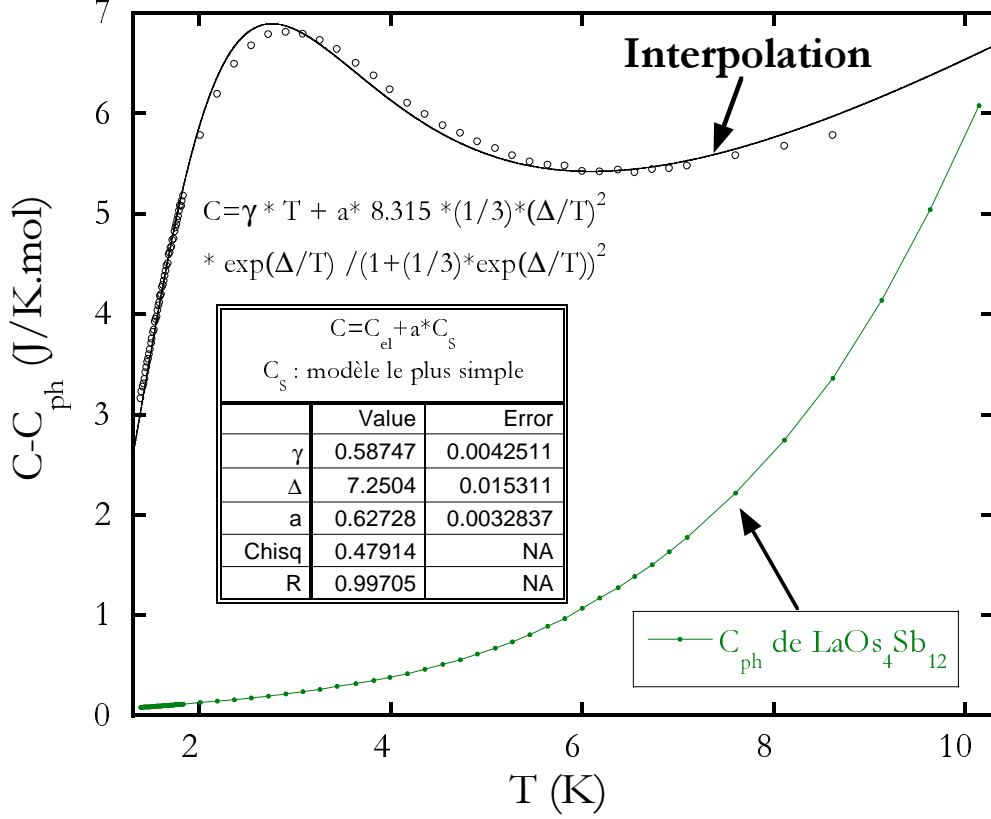
$$C - C_{ph} = a \cdot C_S + \gamma_{el} \cdot T \quad (\text{V.4})$$

<sup>1</sup>Merci encore aux Pr. Andraka et Pr. Aoki pour les données !



où  $C_S$  provient de l'équation V.2.

Les mesures sous un champ magnétique de 0.5 T et 1 T de  $C$  ne montrent pas de différence avec celle à champ nulle dans la zone normale, nous étendons donc  $C$  normale jusqu'à 1.4 K .



**FIG. V.5:** Interpolation entre 1.4 K à 8 K de  $C - C_{ph}$  du lot "L1" avec l'équation V.4 où  $C_S$  découle du modèle le plus simple décrit dans le texte (équation V.2). Nous suivons ici la même procédure que Frederick et al. [44]. La courbe de la chaleur spécifique phononique du  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  que nous avons soustraite est représentée (points verts). L'interpolation est de bonne qualité sur toute la plage de température. Une comparaison de notre résultat avec celui de Frederick et al. est fourni tableau V.1.

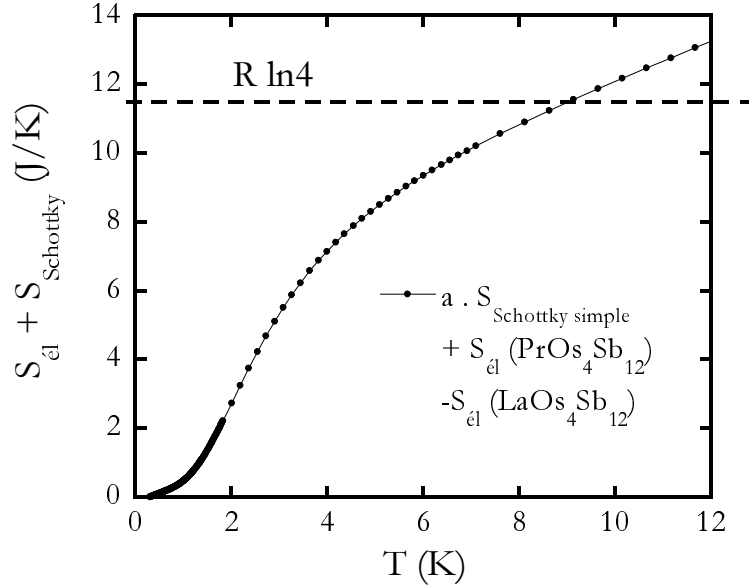
L'interpolation est visible sur la figure V.5. Les valeurs numériques obtenues sont exposées dans le tableau V.1. La qualité de l'interpolation est très bonne d'autant plus que, par rapport à Frederick et al., nous avons ici un paramètre ajustable de moins (les phonons). Nous trouvons un  $\gamma_{el}$  de  $\sim 600 \text{ mJ/mol.K}^2$  supposant la présence de quasi-particules lourdes jusqu'à 8 K. Cependant, la multiplication de la chaleur spécifique Schottky par un coefficient constant  $a$  ne permet pas de conserver l'entropie associée aux deux premiers niveaux de champ cristallin  $R \cdot \ln 4$ .

Si l'entropie électronique supplémentaire par rapport au composé au Lanthane provient de la présence des niveaux de champ cristallin, l'entropie de  $\gamma_{el}(\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}) - \gamma_{el}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}) + a \cdot C_S/T$  doit tendre vers  $R \cdot \ln 4$ . La figure V.6 montre cette entropie soit  $a \cdot S_S + S_{el}(\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}) - S_{el}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12})$  où le terme électronique du composé au lanthane est pris égal à  $54 \text{ mJ/mol.K}^2$ ,  $S_S$  provient de l'équation V.2, et le coefficient  $a$  et le terme électronique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  proviennent du tableau V.1. Il ressort que dès 9 K, cette entropie dépasse  $R \cdot \ln 4$ . Si comme nous le pensons, nous pouvons négliger la présence du 3ème niveau de champ cristallin et le "rattling", le terme

	$\Delta_{CEF}(\text{K})$	$\gamma_{el}(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})$	a	terme phononique
notre interpolation	7.25	587	0.627	phonon de $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$
interpolation de Frederick et al.	7.36	586	0.56	$\theta_{Debye}=210 \text{ K}$

**TAB. V.1:** Résultat de l'interpolation du type "Frederick" (Cf. équation V.4), i.e. avec une chaleur spécifique  $C_S$  simple multipliée par un facteur  $a$ .

électronique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  doit diminuer avant 9 K.



**FIG. V.6:** Entropie  $a \cdot S_S + S_{el}(\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12} - S_{el}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}))$  en fonction de la température. Le terme électronique du composé au lanthane est pris égal à  $54 \text{ mJ/mol.K}^2$ ,  $C_S$  provient de l'équation V.2, et le coefficient  $a$  et le terme électronique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  proviennent du tableau V.1. Si l'augmentation de la masse effective provient d'un mécanisme impliquant les niveaux de champ cristallin, cette entropie doit tendre vers  $R \cdot \ln 4$ . Dans cette hypothèse,  $\gamma_{el}(\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12})$  doit diminuer avant 9 K.

Si l'entropie électronique supplémentaire par rapport au composé au Lanthane provient d'un autre système et que l'anomalie Schottky est réduite pour une autre raison (élargissement des niveaux, interactions entre ions Pr), il faudra que  $S_S$  tende vers  $R \cdot \ln 4$  lorsque  $T > \Delta_{CEF_{max}}$ , où  $\Delta_{CEF_{max}}$  est une limite supérieure du gap d'énergie prenant en compte l'élargissement des niveaux, la dispersion de  $\Delta_{CEF}$  et sa variation avec  $T$ . Dans cette hypothèse également, nous savons qu'à haute température le terme électronique de la chaleur spécifique est sur-évaluée dans ce modèle.

Ainsi, pour les deux hypothèses envisagées et dans le cadre de cette interpolation, il faut que :

$$\text{à } \sim 8 \text{ K, } \gamma_{el}(\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}) < 600 \text{ mJ/mol.K}^2$$

### V.1-a.2 Interpolation de la chaleur spécifique en couplage magnétique (I. Fomin)

Le calcul proposé par Frederick et al. n'inclue pas réellement le phénomène physique qui "étale" la chaleur spécifique Schottky. L'entropie  $S_S$  de l'anomalie Schottky n'est pas conservée et son transfert vers un autre système comme les quasi-particules n'est pas explicité. De plus, nous savons grâce aux mesures de diffusion inélastique de neutrons que les atomes Pr sont en interaction. I.

Fomin propose donc un calcul de  $C_S$  qui tient compte de cette interaction. Il est basé sur un calcul de Larkin et Khmel'nitskiĭ [88]. Dans ce modèle, les phénomènes qui "étale"  $C_S$  et qui augmente la masse effective des quasi-particules sont supposés différents.

L'idée est la suivante :

Considérons le réseau d'ions Pr. A basse température, ils peuvent être dans l'état  $\Gamma_1$  ou  $\Gamma_4^{(2)}$ . Les ions Pr interagissent entre eux par interaction directe et par interaction d'échange. Deux ions Pr dans l'état  $\Gamma_1$  n'interagiront pas car ils ne portent pas de moment magnétique. En revanche, les ions Pr excités, i.e. dans l'état magnétique  $\Gamma_4^{(2)}$  seront en interaction. L'interaction moyenne entre ions Pr va donc varier avec la température en corrélation avec le peuplement thermique de ce niveau magnétique. Ce phénomène aura des conséquences sur la chaleur spécifique  $C_S$  et pourra expliquer qualitativement l'allure de la dépendance du gap  $\Delta_{CEF}$  et son élargissement avec la température obtenue par Kuwahara et al. (Cf. figure V.4).

### Calcul de la chaleur spécifique :

Le schéma de niveau de champ cristallin est toujours  $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(2)}$ . L'état excité  $\Gamma_4^{(2)}$  peut être décrit comme un spin  $S = 1$ . L'interaction entre sites excités est paramétré par :

$$W_{ij}(r) = U(r_{ij}) + V(r_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \bullet \vec{S}_j) \quad (\text{V.5})$$

où  $U$  est l'interaction directe et  $V$  est l'interaction d'échange (par exemple indirecte de type R.K.K.Y.)

Pour calculer la chaleur spécifique associée, il faut d'abord écrire la fonction de partition. Pour cela, nous devons prendre en compte tous les cas de figure : tous les  $N$  possibles où  $N$  est le nombre de Pr dans l'état excité parmi les  $M$  sites de Pr puis pour chaque  $N$ , toutes les positions possibles de ces  $N$  sites. L'énergie associée à chaque cas ( $N, \{r_1, \dots, r_N\}$ ) est  $N \cdot \Delta_0 + W(r_1, \dots, r_N)$  où  $W$  prend en compte toutes les interactions entre Pr dans l'état excité. La fonction de partition s'écrit donc :

$$Z = \sum_N e^{\frac{N\Delta}{T}} \cdot \sum_{\{r_1, r_2, \dots, r_N\}} e^{\frac{W(r_1, \dots, r_N)}{T}}$$

Pour  $N=0$  :  $Z_0=1$ .

pour  $N=1$ , soit un site excité, l'énergie du système est  $\Delta_0$  et la dégénérescence est  $M(M \text{ choix pour placé le site excité}) \times 3$  (dégénérescence du triplet), donc  $Z_1 = 3 \cdot M \cdot e^{-\Delta_0/T}$ .

Pour  $N=2$ , l'énergie du système est  $2 \cdot \Delta_0 + W_{ij}$  et il faut sommer sur toutes les positions possibles des 2 sites excités, donc  $Z = e^{-2 \cdot \Delta_0/T} \cdot \sum_{\{ij\}} e^{-W_{ij}/T}$ .

Nous pouvons calculer pour chaque  $N$  la contribution à  $Z$  par le même raisonnement.

Dans la limite thermodynamique  $M$  grand,  $F$  est proportionnelle à  $M$ , il est utile de réécrire  $F$  sous une forme telle que cette propriété soit apparente, soit  $F = -T \cdot M \cdot \ln(Z)^{1/M}$ . Calculons donc  $Z^{1/M}$ .

On notera  $\xi = e^{-\Delta_0/T}$  et  $Z = 1 + a_1 \cdot \xi + a_2 \cdot \xi^2 + a_3 \cdot \xi^3 + \dots$  avec  $a_1 = 3 \cdot M$ ,  $a_2 = \sum_{\{ijs\}} e^{-W_{ij}/T}$  où  $s$  est la dégénérescence du niveau cristallin.

Si  $T \ll \Delta_0$ , nous pouvons effectuer un développement limité de  $Z^{1/M}$  en  $\xi$ , soit en nous limitant au termes en  $\xi^2$  :

$$Z^{1/M} = 1 + \frac{1}{M} \cdot (a_1 \cdot \xi + a_2 \cdot \xi^2) + \frac{1}{2!} \cdot \frac{1}{M} \cdot \left(\frac{1}{M} - 1\right) \cdot (a_1 \cdot \xi)^2 \quad (\text{V.6})$$

$$Z^{1/M} = 1 + \xi \cdot \frac{1}{M} \cdot a_1 + \xi^2 \cdot \frac{1}{M} \cdot (a_2 - \frac{1}{2} \cdot (1 - \frac{1}{M}) \cdot a_1^2)$$

$$\text{soit } Z^{1/M} = 1 + 3 \cdot \xi + \xi^2 \cdot (\frac{1}{M} \cdot \sum_{\{ij\}} e^{-W_{ij}/T} - \frac{9}{2} \cdot M \cdot (M-1))$$

Il faut maintenant expliciter l'interaction  $W$ . En partant de V.5, en posant  $J_j = (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2$ , et en utilisant  $(\vec{S}_i \bullet \vec{S}_j) = \frac{1}{2} \cdot (J_j^2 - S_i^2 - S_j^2) = \frac{1}{2} \cdot (J \cdot (J+1) - 2 \cdot S \cdot (S+1)) = \frac{1}{2} \cdot (J \cdot (J+1) - 4)$  car  $S=1$ , il vient :

$$W_{ij} = \tilde{U}(r_{ij}) + \tilde{V}(r_{ij}) \cdot J \cdot (J+1) \quad \text{avec} \quad \tilde{U}(r_{ij}) = U(r_{ij}) - 2 \cdot V(r_{ij}) \quad \text{et} \quad \tilde{V}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \cdot V(r_{ij}) \quad (\text{V.7})$$

Le terme  $\tilde{V}(r_{ij})$  lève la dégénérescence à l'intérieur du triplet puisque l'énergie d'interaction est différente selon que  $J=0,1$  ou  $2$ , i.e. selon les spins portés par les ions Pr dans l'état excité. Cette propriété aura donc pour conséquence d'élargir le 1er niveau de champ cristallin excité. La conséquence immédiate est également "d'aplanir"  $C_{Schottky}$ . L'élargissement du niveau excité dépendra de la température en lien avec le remplissage du niveau excité.

La contribution à  $Z^{1/M}$  sera la même quelque soit l'endroit où l'on place le premier site excité et donc :

$$\frac{1}{M} \cdot \sum_{ijs} e^{-W_{ij}/T} = \sum_{i=1, j \neq 1, s} e^{-W_{ij}/T}$$

$$\frac{1}{M} \cdot \sum_{i,j,s} e^{-W_{ij}/T} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j \neq 1, J=0}^{J=2} (2 \cdot J + 1) \cdot e^{-\frac{\tilde{U}(r_j) + \tilde{V}(r_j) \cdot J \cdot (J+1)}{T}} \quad (\text{V.8})$$

comme

$$\sum_{j \neq 1, J=0}^{J=2} (2 \cdot J + 1) = (M-1) \cdot 9, \quad (\text{V.9})$$

$$Z^{1/M} = 1 + 3 \cdot \xi - \frac{I \cdot \Delta_0}{T} \cdot \xi^2 \quad \text{où} \quad I = -\frac{T}{2 \cdot \Delta_0} \cdot \sum_{j \neq 1, J=0}^{J=2} (2 \cdot J + 1) \cdot (e^{-\frac{W(r_j, J)}{T}} - 1) \quad (\text{V.10})$$

On a finalement,

$$F \approx -M \cdot T \cdot \ln(1 + 3 \cdot e^{-\Delta_0/T} - I \cdot \frac{\Delta_0}{T} \cdot e^{-2 \cdot \Delta_0/T}) \quad (\text{V.11})$$

Exprimons maintenant l'interaction d'échange : nous considérons l'interaction indirecte d'échange R.K.K.Y. Le terme  $V(R)$  s'exprime alors par :

$$V(R) = V_0 \cdot \frac{\cos(2 \cdot k_F \cdot R)}{(2 \cdot k_F \cdot R)^3} \quad \text{pour} \quad k_F \cdot R \gg 1 \quad (\text{V.12})$$

où  $k_F$  est le vecteur d'onde au niveau de Fermi. Les termes qui donnent une contribution importantes dans  $I$  sont ceux tel que  $W \geq T$  soit avec  $W = V(R) \cdot J \cdot (J+1)$ ,

$$R^3 < \frac{V_0}{T} \cdot \frac{J \cdot (J+1)}{(2 \cdot k_F)^3}$$

donc dans un volume inversement proportionnel à la température. On approxime alors le coefficient  $I$  à :

$$I \sim -\frac{T}{2 \cdot \Delta_0} \cdot \sum_{j \neq 1, J=0}^{J=2} (2 \cdot J + 1) \cdot (-1)$$

où la somme sur  $j$  se restreint à tous les sites potentiellement en interaction avec le site  $i$  et dans un volume limité à  $R^3$ . Or dans ce volume  $R^3$ , il y a  $2 \cdot R^3/a^3$  sites de Pr où  $a$  est la paramètre de maille, alors :

$$I \sim \frac{T}{2 \cdot \Delta_0} \cdot \sum_{J=0}^{J=2} (2J+1) \cdot \frac{2V_0}{T} \cdot \frac{J \cdot (J+1)}{(2 \cdot k_F \cdot a)^3} \sim \frac{V_0}{\Delta_0 \cdot (2 \cdot k_F \cdot a)^3} \sum_{J=0}^{J=2} (2J+1) \cdot J \cdot (J+1) \sim cte \quad (\text{V.13})$$

$$I \sim \frac{V_0}{\Delta_0 \cdot (2 \cdot k_F \cdot a)^3} \cdot 36 \quad (\text{V.14})$$

Ainsi, en première approximation  $I$  est une constante. La chaleur spécifique  $C_S$  se calcule alors en dérivant deux fois  $F$  en prenant  $I \sim cte$  soit pour une mole de Pr :

$$\begin{aligned} C_v &= R \cdot \left(\frac{\Delta_0}{T}\right)^2 \cdot \frac{3 \cdot e^{-\Delta_0/T} + 4 \cdot I \cdot \left(1 - \frac{\Delta_0}{T}\right) \cdot e^{-2 \cdot \Delta_0/T}}{(1 + 3 \cdot e^{-\Delta_0/T} - \frac{\Delta_0}{T} \cdot I \cdot e^{-2 \cdot \Delta_0/T})^2} \\ \text{ou } C_v &= R \cdot \left(\frac{\Delta_0}{T}\right)^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{e^{\Delta_0/T} + 4 \cdot I/3 \cdot \left(1 - \frac{\Delta_0}{T}\right)}{(1 + 1/3 \cdot e^{\Delta_0/T} - I/3 \cdot \frac{\Delta_0}{T} \cdot e^{-\Delta_0/T})^2} \end{aligned} \quad (\text{V.15})$$

Nous retrouvons bien sûr l'entropie  $R \cdot \ln(4)$  à haute température. Notons qu'à 40 K, avec la formule V.15,  $S_{\text{Schottky}}$  vaut seulement 10 J/K au lieu de  $R \cdot \ln(4) = 11.5$  J/K attendu lorsque l'entropie Schottky est complète : avec la relation V.15, l'entropie est très étalée vers les hautes températures.

## Résultat :

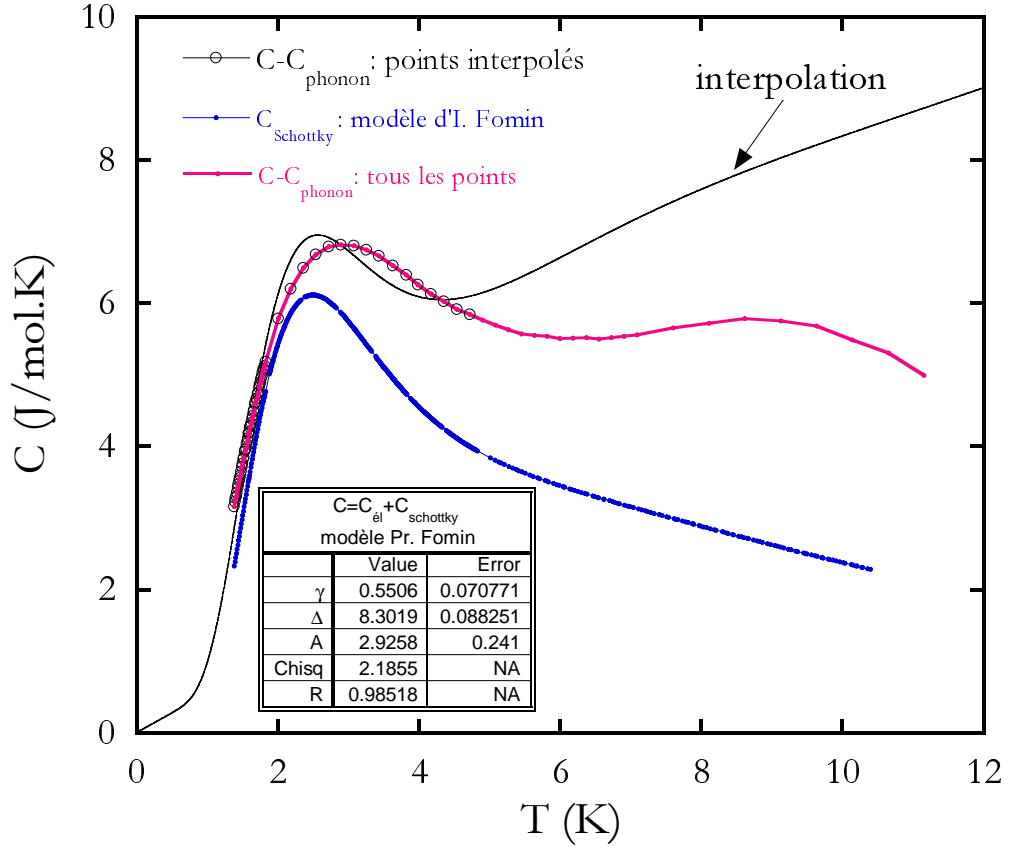
Nous allons donc utiliser le résultat V.15 pour interpoler la chaleur spécifique. Nous devons nous restreindre à une plage de température  $T \ll \Delta_{CEF}$ .

La figure V.7 montre le résultat de l'interpolation de  $C - C_{ph}$  jusqu'à  $T = \Delta_{CEF}/2$  en utilisant la relation V.15 pour  $C_S$  et en supposant  $\gamma_{el} = cte$  pour la partie électronique (la partie phononique a été extraite de la chaleur spécifique de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ ). L'interpolation est de moins bonne qualité que celle du type "Frederick", même si nous avons également trois paramètres ajustables, le paramètre  $a$  dans l'interpolation du type "Frederick" laisse totalement libre le poids de  $C_S$  contrairement au paramètre  $I$  de l'interpolation "Fomin".

En essayant plusieurs valeurs du coefficient  $I$ , une interpolation correcte est obtenue pour  $I$  supérieur à 2.5, avec un coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma_{el}$  de 300 mJ/mol.K<sup>2</sup>. Il est aussi possible d'effectuer l'interpolation avec  $I = 3$  et  $\gamma_{el} = 600$  mJ/mol.K<sup>2</sup> et  $I = 3.5$  et  $\gamma_{el} = 750$  mJ/mol.K<sup>2</sup>. Au-delà de  $I=3.5$ , l'interpolation semble difficile.

Finalement, l'interpolation entre 1.4 K et 4 K de la chaleur spécifique grâce au calcul de I. Fomin conduit à :

$$\begin{aligned} 2.5 &< I < 3.5 \\ \text{et } 300 \text{ mJ/mol.K}^2 &< \gamma_{el} < 750 \text{ mJ/mol.K}^2. \end{aligned}$$



**FIG. V.7:** Interpolation entre 1.4 K et 4.5 K de  $C - C_{ph}$  avec la relation  $C_{el} + C_S$  où  $C_S$  provient de la formule V.15 décrite dans le texte. La chaleur spécifique phononique du  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  a été utilisée pour évaluer  $C_{ph}$  et  $C_{el} = \gamma_{el} \cdot T$ .

Ce résultat suppose la présence de quasi-particules lourdes jusqu'à 4 K. Il ne traite pas la possibilité que la formation des quasi-particules lourdes ait comme origine le réservoir d'entropie des spins 4f.

#### Pertinence du paramètre $I$ :

Vérifions maintenant la pertinence du coefficient  $I$ . Partant de l'égalité V.13, nous cherchons à évaluer grossièrement  $V_0$  à partir du résultat de notre interpolation :  $I \sim 3$ . Pour évaluer  $k_F$ , nous nous référons aux mesures de Haas-van Alphen faites par Sugawara et al. [140]. En utilisant le fait que la période des oscillations de Haas-van Alphen en fonction de l'inverse du champ magnétique est donnée par :

$$F(H^{-1}) = \frac{\hbar c}{2\pi e} \cdot S_m = \frac{\Phi_0}{2\pi^2} \cdot S_m \quad (\text{V.16})$$

où  $\Phi_0$  est le quantum de flux et  $S_m$  est l'extremum de la coupe transversale de la surface de Fermi, soit en approximant la section à un disque :  $S_m = \pi \cdot k_F^2$ . Pour la bande  $\beta$  et pour le champ appliqué selon un des axes cristallographiques,  $F = 1.07 \cdot 10^3 T$  et  $m^* = 2.5 \cdot m_0$ . Nous calculons alors  $k_F \cdot a \sim 1.7$  ( $a = 9.31 \text{ \AA}$ ). Alors, avec  $I \sim 3$ , nous obtenons  $V_0 \sim 26 \text{ K}$ .

Pour comparaison, C. Kittel [78] donne une valeur de  $V_0$  pour les terres rares de  $5.1 \text{ eV} \cdot \text{A}^3$  soit  $59100 \text{ K} \cdot \text{A}^3$ . Donc pour une maille,  $V_0 \sim 70 \text{ K}$  ce qui, vu les approximations faites, est bien de l'ordre de grandeur de ce que nous obtenons.

Nous pouvons également comparer notre résultat avec celui de diffusion neutronique de Kuwahara et al. [85] sur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Ils évaluent en effet l'intensité de l'interaction entre ions Pr à :

$\beta^2 D_Q = 0.029 \pm 0.01 \text{ meV}$  où  $\beta$  est l'élément de matrice quadrupolaire entre l'état  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4^{(2)}$  et  $D_Q$  est la constante de couplage quadrupolaire. Ils donnent  $\beta = 7.9$ .

Dans ce calcul, I. Fomin a pris l'hypothèse d'interaction magnétique et non pas quadrupolaire. Cela ne change pas fondamentalement le résultat, mais ce sont les intensités des interactions qu'il faut comparer, i.e.  $\beta^2 \cdot D_Q$  avec  $V(\vec{R})$  car  $|\vec{S}| \sim 1$ . Kuwahara et al. supposent que l'interaction n'a lieu qu'entre premiers voisins soit à une distance  $R = a \cdot \sqrt{3}/2$ . En utilisant la relation V.12 et le fait que  $V_0 = 26 \text{ K}$ , nous avons :  $V(R = a \cdot \sqrt{3}/2) = 0.9 \text{ K}$  soit  $0.08 \text{ meV}$ . Ainsi, les intensités des interactions calculée par Kawahara et al. et obtenue en interpolant la chaleur spécifique sont comparables à un facteur 2 près. Nous avons donc vérifié la pertinence du résultat de l'interpolation de chaleur spécifique proposée par I. Fomin.

### Bilan :

Cette interpolation a le mérite de bien rendre compte du phénomène physique responsable de "l'étalement" de la chaleur spécifique Schottky. Il explique également qualitativement les résultats de Kuwahara et al. (Cf. figure V.4). En effet, dans le modèle d'I. Fomin, le niveau  $\Gamma_4^{(2)}$  semble s'élargir sans faire intervenir l'hybridation avec les électrons de conduction et surtout son énergie augmente avec  $T$  croissante. La valeur du coefficient  $I$  qui rend compte de l'interaction d'échange indirecte RKKY entre les ions Pr dans l'état excité est tout à fait plausible.

### V.1-b Entropy

Pour calculer l'entropie  $S$ , nous utilisons la relation ci-dessous pour chaque terme

$$S(T) = \int_{T_{min}}^T \frac{C}{T} dT$$

où  $T_{min}$  est la température de mesure la plus basse.

$$S_{Schottky} + S_{\text{él}} = R \cdot \ln 4 ? \quad :$$

Nous effectuons un bilan entropique dans le but de juger du lien entre l'augmentation de la masse effective des quasi-particules et la diminution de  $C_S$ . Nous calculons alors  $S_{\text{mesure}} - S_{\text{phonon}} - S_{\text{él}}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12})$  en fonction de la température. Cette entropie doit être égale à  $S_S + S_{\text{él}}$  supplémentaire. Le résultat est présenté figure V.8(a). Si l'augmentation de masse effective provient d'un transfert d'entropie du système "niveaux de champ cristallin" aux quasi-particules,  $S_{\text{mesure}} - S_{\text{phonon}} - S_{\text{él}}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12})$  doit tendre vers  $R \cdot \ln 4$ . On voit que cette limite est dépassée au dessus de 9 K de seulement 0.6 J/K. C'est insuffisant pour conclure que l'origine de  $m^*$  n'est pas en lien avec les niveaux de champ cristallin. Plusieurs autres contributions supplémentaires pourraient en effet apparaître vers 10 K comme un "rattling" plus important dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  que dans  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  ou l'entropie Schottky due au 3<sup>ème</sup> niveau de champ cristallin qui serait plus étalée que dans le modèle simple figure V.2 ou tout simplement une mauvaise évaluation du  $C_{\text{phonon}}$  qui serait différente de  $C_{\text{phonon}}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12})$ .

### Limite de $\gamma_{\text{él}}$ :

Nous effectuons un bilan entropique afin de donner une limite à  $\gamma_{\text{él}}$ . Pour  $S_{Schottky}$ , nous prenons la relation V.2 qui donne seulement une limite supérieure stricte à l'entropie : la chaleur spécifique

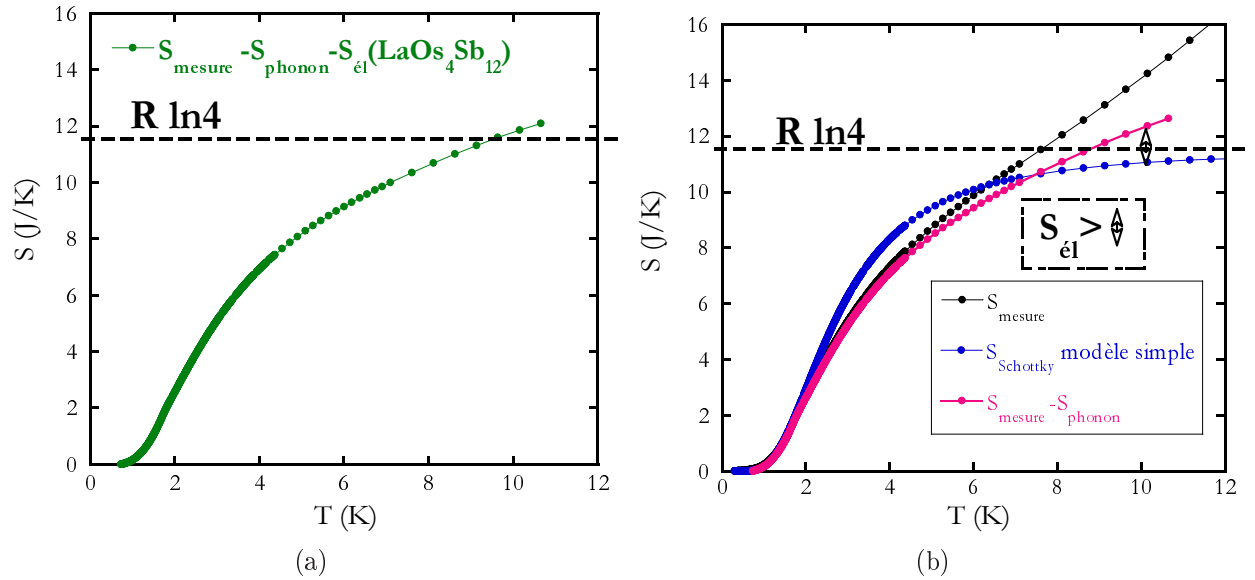
Schottky est, avec cette formule, la moins "étalée" possible et nous savons que cela ne correspond pas à la réalité de notre composé. Le terme phononique est toujours celui de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Le résultat (Cf. figure V.8(b)) présente l'entropie mesurée, l'entropie Schottky calculée à partir de la relation V.2 et  $S_{\text{mesure}} - S_{\text{ph}}$ . On remarque que l'entropie Schottky du modèle simple est supérieure à l'entropie totale jusqu'à 6 K montrant clairement un fort étalement vers les hautes températures de l'entropie Schottky.

La différence  $S_{\text{mesure}} - S_{\text{phonon}} - S_{\text{Schottky}}$  est égale à  $S_{\text{él}}$ . A 10 K, on obtient  $S_{\text{él}} = 1.52 \text{ J/K}$  soit  $< \gamma_{\text{él}} > \sim 150 \text{ mJ/mol.K}^2$  où la moyenne est prise entre  $T_{\text{min}}$  et 10 K. Finalement, on a montré que  $< \gamma_{\text{él}} >_{T_{\text{min}}}^{10 \text{ K}}$  est supérieur à  $150 \text{ mJ/mol.K}^2$  soit trois fois plus grand que le terme électronique  $\gamma_{\text{él}}$  du composé  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  qui vaut  $54 \text{ mJ/mol.K}^2$ .

Nous savons que cette limite est stricte. Finalement, nous savons que :

$$< \gamma_{\text{él}} >_{T_{\text{min}}}^{10 \text{ K}} > 150 \text{ mJ/mol.K}^2$$

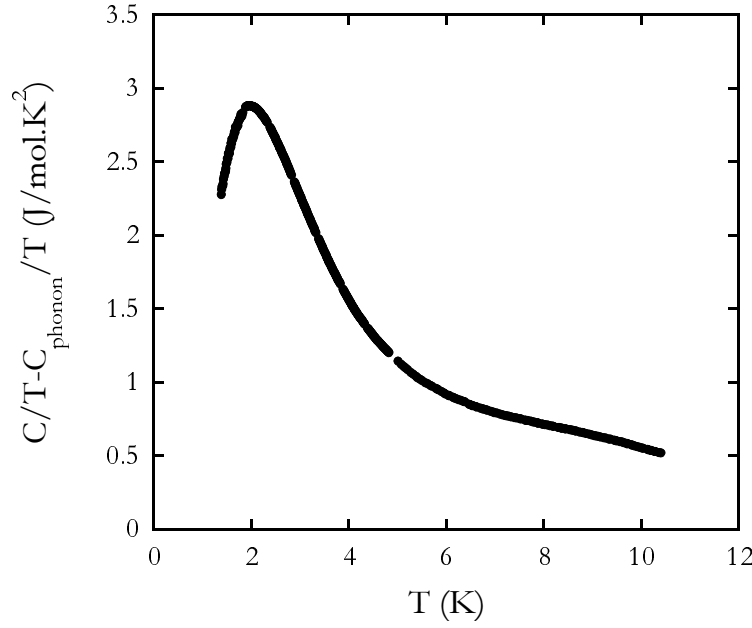
Si on suppose qu'à 10 K, du fait que le niveau de champ cristallin est de l'ordre de 8 K, l'entropie Schottky est pratiquement complète, le terme  $\gamma_{\text{él}}$  doit diminuer fortement entre  $T_c$  et 10 K. Une évaluation grossière donne par exemple :  $\gamma_{\text{él}} = 300 \text{ mJ/mol.K}^2$  entre 0 et 4 K et  $\gamma_{\text{él}} = 50 \text{ mJ/mol.K}^2$  entre 4 K et 10 K .



**FIG. V.8:** (a) : Entropie  $S_{\text{mesure}} - S_{\text{phonon}} - S_{\text{él}}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12})$  en fonction de la température. Si l'augmentation de masse effective provient d'un transfert d'entropie du système "niveaux de champ cristallin" aux quasi-particules,  $S_{\text{mesure}} - S_{\text{phonon}} - S_{\text{él}}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}) = S_{\text{S}} + S_{\text{él}}$  ajouté doit tendre vers  $R \cdot \ln 4$ . On voit ici que cette limite est dépassée. Soit l'origine de  $m^*$  n'est pas en lien avec les niveaux de champ cristallin, soit des contributions supplémentaires apparaissent vers 10 K ("rattling" ou 3ème niveau de champ cristallin). (b) : Entropies en fonction de la température.  $S_{\text{mesure}}$  : points noirs.  $S_{\text{mesure}} - S_{\text{phonon}}$  : ligne rose.  $S_{\text{Schottky}}$  du modèle simple (équation V.2) : points bleus. Bilan entropique :  $S_{\text{él}}$  doit être égale à  $S_{\text{totale}} - S_{\text{phonon}} - S_{\text{Schottky}}$  ce qui implique qu'en moyenne sur 0-10 K,  $\gamma_{\text{él}} \sim 150 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ . C'est une limite inférieure stricte car nous avons utilisé  $S_{\text{Schottky}}$  du modèle simple, soit celle qui atteint son maximum  $R \cdot \ln 4$  à plus basse température.

Enfin, une limite simple de  $\gamma_{\text{él}}$  s'obtient en soustrayant  $C_{\text{phonon}}(\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12})$  à la chaleur spécifique mesurée. En divisant par  $T$  comme présenté figure V.9, nous avons directement une limite





**FIG. V.9:** Chaleur spécifique divisée par  $T$  dont  $C_{\text{phonon}}$  de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  a été soustraite. Nous obtenons ainsi une limite supérieure à  $\gamma_{\text{el}}$ . A 10 K, il ressort que  $\gamma_{\text{el}} < 550 \text{ mJ/mol.K}^2$ .

supérieure de  $\gamma_{\text{el}}$ . Il apparaît que  $\gamma_{\text{el}} < 550 \text{ mJ/mol.K}^2$  à 10 K et  $\gamma_{\text{el}} < 750 \text{ mJ/mol.K}^2$  à 7.5 K.

$$10 \text{ K}, \gamma_{\text{el}} < 550 \text{ mJ/mol.K}^2$$

$$7.5 \text{ K}, \gamma_{\text{el}} < 750 \text{ mJ/mol.K}^2$$

Evidemment, nous souhaitons prolonger cette étude au dessus de 10 K. Mais actuellement, des mesures de chaleur spécifique de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  sur de bons cristaux ne sont pas disponibles.

**Bilan** En effectuant un bilan entropique, nous ne pouvons pas dire si l'augmentation de masse effective est liée à un transfert d'entropie entre le système des niveaux de champ cristallin et les quasi-particules. Nous avons montré que la moyenne du terme électronique de la chaleur spécifique entre 0 et 10 K est supérieur à  $150 \text{ mJ/mol.K}^2$ . En soustrayant à la chaleur spécifique  $C_{\text{phonon}}$ , nous pouvons affirmer qu'à 10 K,  $\gamma_{\text{el}} < 550 \text{ mJ/mol.K}^2$ .

### V.1-c Sample dependence of the absolute value of the specific heat

La figure VI.2, page 87, montre une large distribution de nos valeurs absolues de la chaleur spécifique en phase normale. Le tableau V.2 reporte d'autres valeurs publiées de  $C$  à 2 K. Une très large distribution de valeur de  $C$  à 2 K de plus de 50% est observée.

Pour expliquer cette dispersion dans les valeurs de  $C$ , plusieurs hypothèses sont envisageables :

- la présence de flux Sb pure ou ses dérivées
- la présence d'Osmium ou ses dérivées

Mais également, du fait qu'une grande partie de la valeur absolue à 2 K provient de l'anomalie Schottky :

Auteur/référence	Bauer/[9]	Drobnik/[35]	Aoki/[4]	Cichorek/[23]	Maple[95]	Frederick/[44]	Rotundu/[123]	nos mesures
$C/T(2K)(J/K^2.mol)$	2	2.4	2.8	2.7	1.3	2.7	2.9	$2.06 < < 2.94$

**TAB. V.2:** Valeur de la chaleur spécifique  $C/T$  à 2 K sur l'anomalie Schottky pour différents groupes de recherche. Une large plage de valeur a été mesurée.

- la présence de contraintes conduisant à un étalement de l'anomalie Schottky
- la présence de lacunes en Pr, atome qui porte l'anomalie Schottky

### Ce qui est publié :

Les mesures de diffraction sur poudre rapportées dans la littérature ne font pas état de la présence d'une grande quantité d'impuretés ([4], [23], [141]). Frederick et al. [43] rapportent que les seules impuretés significativement présentes sont du flux Sb pur attaché aux cristaux. Grube et al. [55] rapportent 33% de Sb pur en stoechiométrie, i.e. à une mole de  $PrOs_4Sb_{12}$  correspond 0.33 mole de Sb pur. Enfin, en ce qui concerne les mesures de diffraction X sur monocristaux, Ho et al. [59] donnent un remplissage de 100% du site de terre rare. Cependant, ces mesures ont été effectuées à 300 K et nous savons par expérience que le mode de vibration de l'ion Pr rend l'affinement très difficile. De plus, les mesures de diffraction aux rayons X utilisent de tout petits cristaux et nous verrons section VI.1-a que les lots sont inhomogènes, notamment les mesures de  $C$  d'un petit cristal et d'un agrégat du lot "C1" montrent des résultats très différents. Des problèmes de stoechiométrie en Os n'ont jamais été rapportés.

### Support graphique :

Nous allons explorer ces hypothèses, notre support graphique est le suivant :

- la figure V.10 montre la chaleur spécifique la plus faible de l'échantillons "C3-1" et la plus grande chaleur spécifique de l'échantillon "L1-1". Une correction de  $C$  de "C3-1" pour l'ajuster à 2K sur  $C$  de "L1-1" en prenant compte de la présence d'antimoine est donnée.
- la figure V.11 présente  $C$  de l'échantillon "C1-1A", un morceau de l'échantillon "C1-1", que nous avons tenté de normaliser sur "L1-1" en supposant la présence d'antimoine pure
- les figure V.12(a) et V.12(b) présentent les chaleurs spécifique les plus élevées des échantillons "L1-1", "L3-1". Celle de "L3-1" a été normalisée sur  $C$  de "L1-1" en prenant en compte la présence d'antimoine pure.
- la figure V.13 donne une estimation du taux de lacunes nécessaire pour ajuster  $C$  de "L1-1" supposé sans lacune à  $C$  de "L3-1" supposé avec lacune.

**Contraintes** Nous pouvons dès à présent *éliminer comme explication unique la présence de contrainte*. En effet, nous devrions retrouver l'entropie pour deux échantillons quelconques à suffisamment haute température. Or nous pouvons voir sur la figure V.11 que  $C$  de "C1-1" est toujours inférieure à  $C$  de "L1-1" jusqu'à 40 K et donc que même jusqu'à 40 K, l'entropie est différente pour les deux échantillons. Le raisonnement et le résultat est le même entre les deux échantillons avec les plus hautes valeurs absolues, à savoir "L1-1" et "L3-1", et ce jusqu'à 25 K (Cf. figure V.12(b)).

### Flux de Sb :

Pour tester l'hypothèse de la présence de flux d'antimoine dans nos échantillons, nous évaluons  $C$  de Sb. Sa température de Debye est  $\sim 200\text{K}$ . La chaleur spécifique de Sb à basse température, pour une mole, vaut

$$C_{p_{\text{molaire}}}(\text{Sb}) = 2.43 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 \quad \text{en } J/\text{mol.K.} \quad (\text{V.17})$$

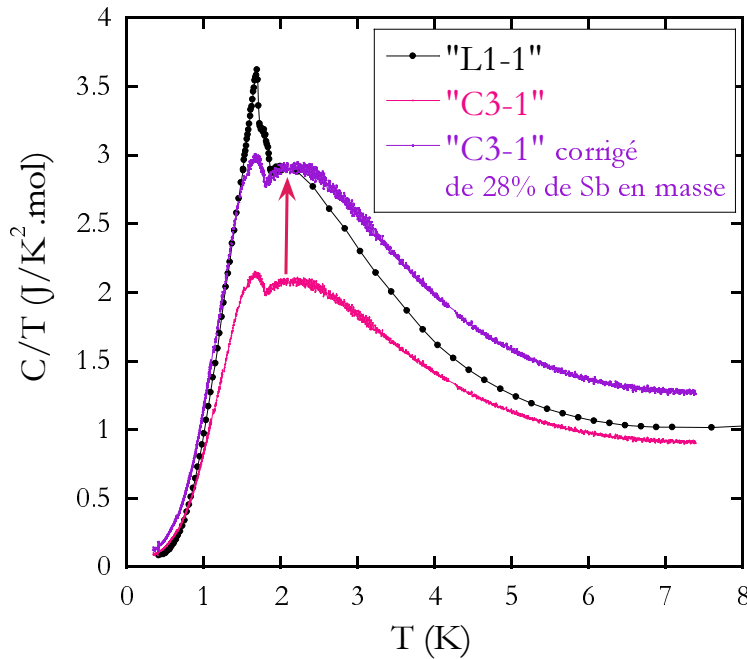
Pour l'ajustement, nous utilisons la relation :

$$C_{p_{\text{molaire}}}(\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}) = C_{p_{\text{molaire}}} \text{ mesurée} \cdot \frac{1}{1-a} - C_{p_{\text{molaire}}}(\text{Sb}) \cdot \frac{M_{\text{molaire}}(\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12})}{M_{\text{molaire}}(\text{Sb})} \cdot \frac{a}{1-a} \quad (\text{V.18})$$

où  $M_{\text{molaire}}$  est la masse molaire et  $a$  est la proportion massique d'antimoine dans l'échantillon, i.e.  $m(\text{Sb}) = a \cdot m_T$ , où  $m_T$  est la masse totale de l'échantillon.

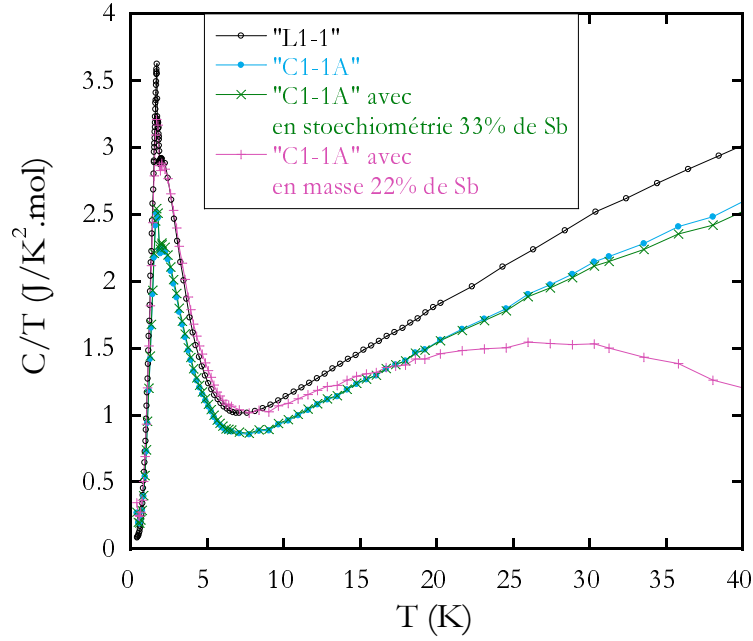
Sur la figure V.10 nous voyons que 28% de Sb en masse est nécessaire pour ajuster  $C$  de "C3-1" sur  $C$  de "L1-1" entre 0 et 2.5 K. Cette valeur est plus grande que celle rapportée dans la littérature. De plus, l'ajustement ne fonctionne pas au delà de 3 K.

Sur la figure V.11, toujours en prenant en compte  $C$  de l'antimoine, nous pouvons voir que même si l'ajustement est valable pour l'échantillon "C1-1A" jusqu'à 4 K, il est clairement faux au-delà de 10 K. Notons qu'au dessus de 4K avec la relation V.17 nous sous-estimons  $C$  de l'antimoine et que donc, l'écart observé à haute température est un minimum. Nous montrons aussi sur la figure V.11 qu'avec le taux en Sb de 33% en stoechiométrie rapportée dans la littérature, la correction est faible et n'explique sûrement pas les écarts de valeurs de  $C$  observés.



**FIG. V.10:** Chaleurs spécifiques de l'échantillon ayant la valeur absolue la plus faible avec en comparaison  $C$  de "L1-1", la plus grande  $C$  mesurée. Même en prenant en compte  $C$  de Sb pure, les valeurs obtenues pour "C3-1" ne peuvent s'expliquer par la seule présence de flux.

Nous effectuons le même calcul pour l'échantillon "L3-1" parce qu'il a la chaleur spécifique la meilleure après celle de "L1-1" et donc nous pensons que l'élargissement des niveaux de champ cristallin dû au désordre sera moins important. Le résultat visible sur les figures V.12(a) et V.12(b) montre qu'il faut 10% en masse de Sb pour rendre compte de la différence de valeurs absolues et que de plus le résultat n'est pas probant au-dessus de 10 K.



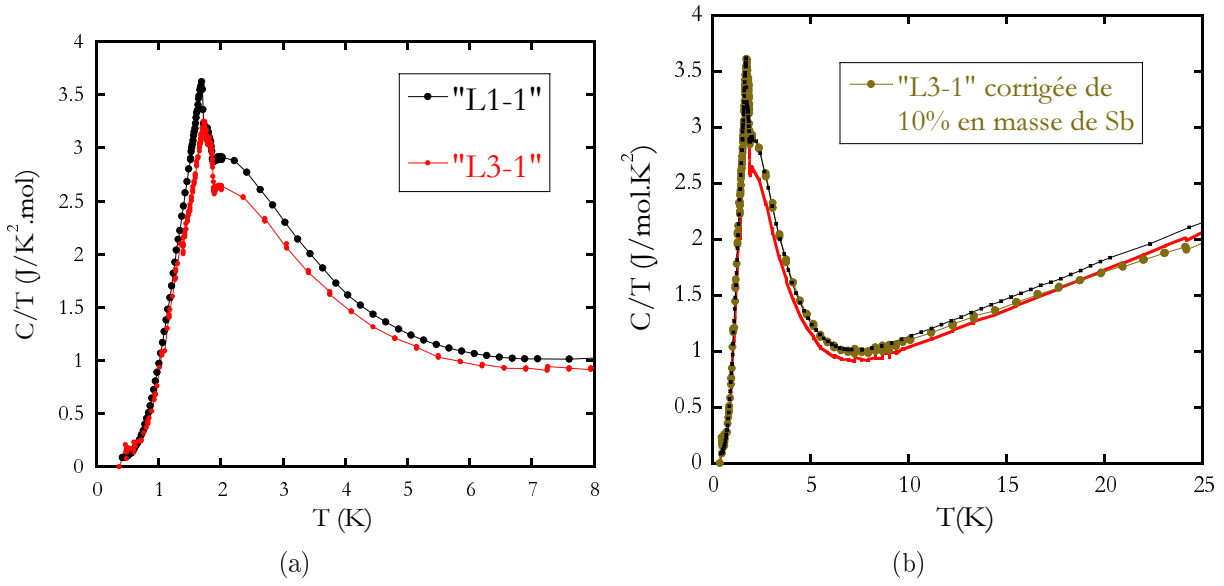
**FIG. V.11:** Chaleurs spécifiques des échantillons "L1-1" et "C1-1A" brute et corrigée de 33% de Sb pur en stoechiométrie, valeur rapportée dans la littérature, et corrigée de 22% en masse de Sb pur, valeur nécessaire pour retrouver la valeur de  $C$  à 2 K.  $C$  de Sb a été calculée avec  $\theta_D = 200$  K. La présence de flux seul ne permet pas d'expliquer l'écart de valeur absolue.

Ainsi, même pour cet échantillon, l'explication aux différences de valeur absolue de  $C$  invoquant la présence de flux pur n'est pas valable.

#### Lacunes en Pr :

Explorons maintenant l'hypothèse de lacunes en praséodyme. Toute la difficulté provient de l'évaluation de la chaleur spécifique des zones avec des lacunes Pr. Nous l'encadrons entre zéro et  $C_{el} + C_{ph}$  où  $C_{el}$  sera pris au maximum de sa valeur soit  $0.6 \cdot T$  en J/mol.K et  $C_{ph}$  est pris égale à la chaleur spécifique phononique de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  que l'on connaît jusqu'à 10 K et que nous extrapolons jusqu'à 25 K. Nous approximations la chaleur spécifique des zones avec Pr à celle de l'échantillon "L1-1". Nous voyons sur la figure V.13 que, pour retrouver la chaleur spécifique de "L3-1", il faut environ  $x = 10\%$  de lacunes en praséodyme. Notons que cet ajustement fonctionne mieux lorsque nous prenons  $C(\text{Os}_4\text{Sb}_{12}) = 0.05 + C_{ph}$  soit lorsque les zones sans Pr n'ont pas de quasi-particules lourdes. Ce taux est certainement un maximum car il est très probable que dans les zones avec des lacunes en Pr des contraintes existent conduisant à un étalement de  $C$ . Les premières mesures de diffraction au rayon X à 300 K faites par P. Bordet (Cf. section IV.1-b) sur des petits cristaux du lot "L1" estiment un taux de  $11 \pm 1\%$  de lacunes pour l'un des cristaux. Comme nous l'évoquions au chapitre IV, le mode local de vibration du Pr empêche un affinement de qualité et c'est par des mesures à basse température que nous espérons pouvoir conclure. Néanmoins, nous sommes optimistes parce que ces résultats préliminaires montrent que le taux de remplissage n'est certainement pas de 100%.

Avec la même démarche pour l'échantillon "C1-1", il faut un taux de lacune d'environ 20% si on suppose toujours qu'il n'y a pas d'étalement de la chaleur spécifique dans les zones avec Pr. Ce taux est évidemment un maximum du fait de la possible présence de phase parasite ou du possible élargissement de l'anomalie Schottky qui doivent s'ajouter à la présence de lacunes comme origine

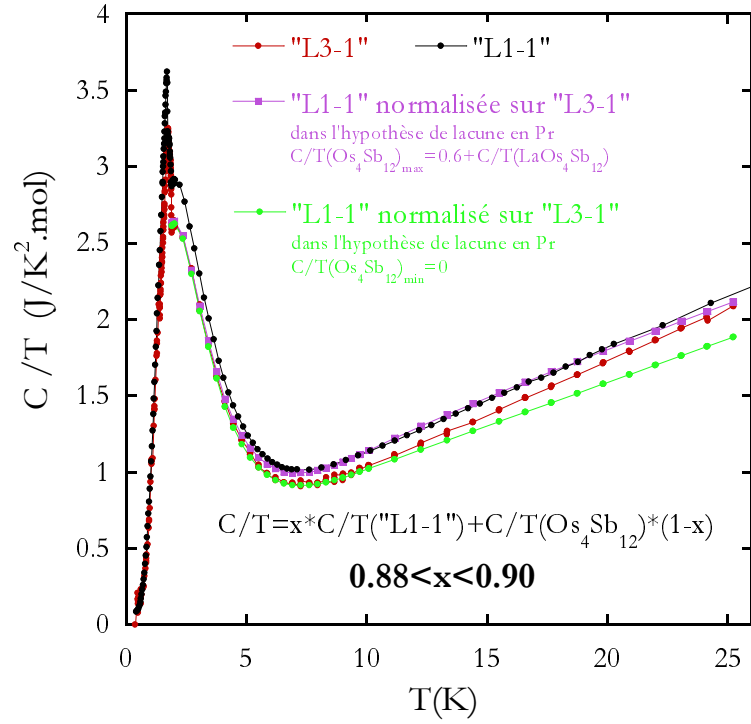


**FIG. V.12:** (a) : Chaleurs spécifiques de "L1-1" et de l'échantillon ayant la valeur absolue la plus élevée après "L1-1". (b) : Jusqu'à 25 K au moins,  $C("L1-1") > C("L3-1")$  : les entropies sont différentes même à 25 K. L'élargissement de l'anomalie Schottky seule induite par la présence de contraintes ne permet pas d'expliquer les différences de valeurs absolues. Un calcul prenant en compte la présence de 10% en masse de Sb pur ne permet pas de normaliser les courbes au-dessus de 10K. Cette hypothèse est donc rejetée même pour l'échantillon "L3-1".

des différences de valeurs absolues.

#### Bilan :

Nous avons vu, dans cette partie consacrée à la diversité des valeurs absolues de la chaleur spécifique sur l'anomalie Schottky ( $T \sim 2K$ ), que la présence d'antimoine pur seule ne pouvait expliquer ces écarts, de même qu'uniquement la présence de contraintes qui devrait conduire à un élargissement des niveaux de champ cristallin et à retrouver l'entropie à suffisamment haute température. En testant l'hypothèse de la présence de lacunes en praséodyme, il ressort qu'un taux de moins de 10% est nécessaire pour expliquer la chaleur spécifique la moins réduite par rapport à la valeur de chaleur spécifique maximale. Les résultats préliminaires de diffraction aux rayons X à 300 K s'orientent vers une confirmation de cette hypothèse.



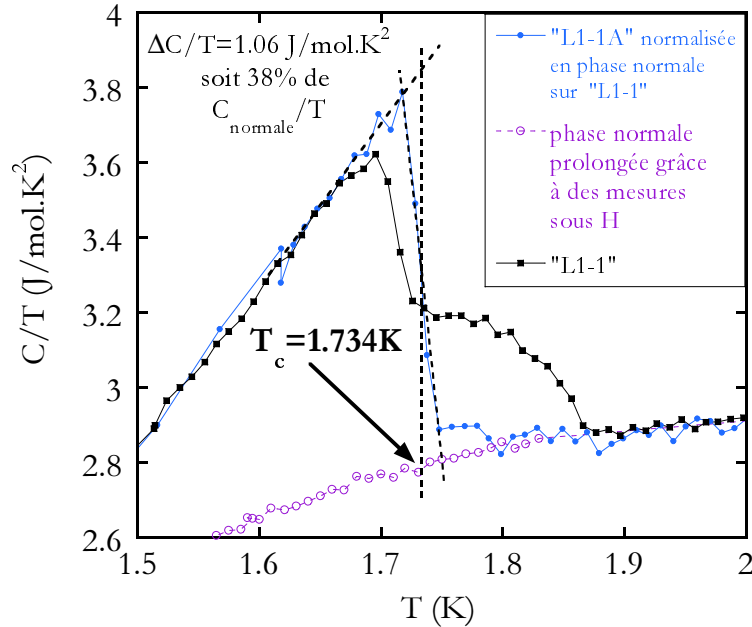
**FIG. V.13:** Chaleurs spécifiques de "L1-1" et "L3-1". Une normalisation de "L1-1" sur "L3-1" supposant la présence de lacune en Pr conduit à un taux de 10 à 12% de lacunes en prenant  $0 < C(Os_4Sb_{12}) < 0.6 + C(LaOs_4Sb_{12})$ .

## V.2 Analysis of the superconducting specific heat

Dans cette partie, nous allons analyser la chaleur spécifique en phase supraconductrice, i.e. lorsque  $T \leq T_c$ . Dans un premier temps, nous étudierons le saut supraconducteur que nous supposerons unique au vu de toute l'étude faite sur la double transition en chaleur spécifique au chapitre VI. Puis, à partir d'un bilan entropique, nous montrerons la constance du terme électronique de la chaleur spécifique en dessous de  $T_c$  et donc de la masse des quasi-particules. Nous exposerons les difficultés qui rendent l'interpolation de la chaleur spécifique en phase supraconductrice délicate. Nous finirons par une remarque sur la stabilité de la valeur de la chaleur spécifique à très basse température.

### V.2-a Specific heat jump at the superconducting transition

Nous nous baserons dans cette étude sur la chaleur spécifique de l'échantillon "L1-1A" qui ne possède qu'une transition supraconductrice avec le saut relatif à la valeur de  $C$  en phase normale,  $(\Delta C/T)/(C/T_c)$ , à  $T_c$  le plus grand (Cf. figure VI.27).



**FIG. V.14:** Zoom sur la transition supraconductrice des échantillons "L1-1" à double transition et "L1-1A" à transition unique.  $C$  en phase normale jusqu'à 1.4 K obtenue par des mesures sous champ magnétique est représentée. La construction entropique de la transition supraconductrice de "L1-1A" en pointillée indique un  $T_c$  de 1.734 K et un saut  $\Delta C/T$  de 1.06 J/mol.K<sup>2</sup>.

La figure V.14 indique la construction entropique de la chaleur spécifique de "L1-1A"; sont représentés également la chaleur spécifique de "L1-1" qui a une double transition et la chaleur spécifique normale extrapolée jusqu'à 1.5 K grâce à des mesures de  $C$  sous faible champ magnétique ( $H \leq 1$  T). La température de transition supraconductrice est  $T_c = 1.734$  K et le saut  $\Delta C/T_c$  pris sur la droite verticale de la construction entropique vaut 1.06 J/mol.K<sup>2</sup> soit 38% de la valeur de  $C$  en phase normale à  $T_c$ . Cette valeur est équivalente à la meilleure valeur rapportée [123], si l'on effectue la même construction entropique. Une construction entropique sur "L1-1" donne aussi un saut  $\Delta C/T_c$  de 1.06 J/mol.K<sup>2</sup> avec un  $T_c$  de 1.754 K.

Il est intéressant d'évaluer le rapport  $\frac{\Delta C}{\gamma_{el} \cdot T_c}$  qui, rappelons le, vaut 1.43 dans la théorie BCS.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent la difficulté à extraire le terme électronique  $\gamma_{el}$ . Nous avons obtenu un encadrement entre 300mJ/mol.K<sup>2</sup> et  $\sim 750$  mJ/mol.K<sup>2</sup> avec l'interpolation proposée par I. Fomin soit donc :

$\gamma_{el}(T_c)(\text{mJ/mol.K}^2)$	$\frac{\Delta C}{\gamma_{el} \cdot T_c}$
300	3.53
750	1.41

**TAB. V.3:** *Encadrement du saut en chaleur spécifique  $\Delta C/\gamma_{el} \cdot T_c$  pour les valeurs extrêmes de  $\gamma_{el}$  obtenues par interpolation de  $C$ .*

Rappelons que l'analyse du champ critique supérieur  $H_{c2}$  donne plutôt un terme électronique  $\gamma_{el}$  de l'ordre de 350 mJ/mol.K<sup>2</sup> [9],  $\gamma_{el}=750$  mJ/mol.K<sup>2</sup> est sûrement sur-estimé. La valeur du saut en chaleur spécifique excède la valeur BCS indiquant une *supraconductivité en couplage fort*. L'importance du fort couplage avait aussi été mis en évidence par Kotegawa et al. [83] par des mesures de résonance quadrupolaire nucléaire sur Sb. Si la supraconductivité est non-conventionnelle, le saut en  $C$  est réduit et le couplage n'en sera que plus fort.

Comme l'ajustement du second champ critique  $H_{c2}$  (chapitre VII) ne fournit pas une valeur absolue du paramètre  $\lambda$  nous ne pouvons pas faire le lien avec le saut en  $C$  lui aussi dépendant de  $\lambda$  [99].

### V.2-b Specific heat in the superconducting state $T < T_c$

#### Interpolation de la chaleur spécifique en phase supraconductrice :

Nous savons que lorsque le gap supraconducteur est complètement ouvert dans l'espace des  $\vec{k}$ , une dépendance exponentielle à basse température de la chaleur spécifique supraconductrice est attendue [77] et si il possède des points de zéro ou des lignes de zéro, la dépendance doit être une loi de puissance [138]. Nous pensons que cette analyse est ici trop délicate.

Pour le montrer, nous avons calculé la chaleur spécifique électronique supraconductrice en soustrayant à  $C_{mesure}$  la chaleur spécifique phononique extraite de  $C$  (LaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>) et la chaleur spécifique Schottky soit obtenue par l'interpolation du type "Frederick" (Cf. figure V.5), soit obtenue par l'interpolation proposée par I. Fomin (Cf. figure V.7). Le résultat est présenté sur la figure V.15. Nous y avons représenté  $C$  mesurée et  $C_{supra}$ . Nous pouvons déjà voir que  $C_{supra}$  sont assez différentes selon le terme Schottky soustrait.

Les deux interpolations essayées entre  $T_{min}$  et  $T_c/2 \sim 1$  K sont : en supraconductivité conventionnelle BCS :

$$C = B \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_s}{T}\right)$$

et en supraconductivité non-conventionnelle :

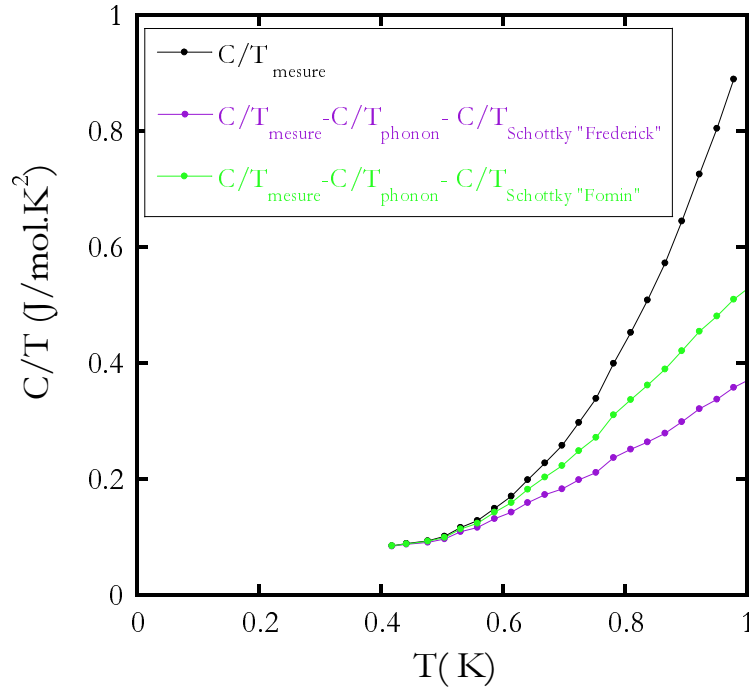
$$C = D \cdot T^n$$



Les résultats des interpolation sont visible dans le tableau V.4. L'interpolation en supposant la présence de ligne de zéro ( $n = 2$ ) ne fonctionne pour aucune des deux chaleurs spécifiques supraconductrices.

Même si à basse température l'interpolation par une loi de puissance semble mieux s'accorder avec les mesures, nous ne pouvons clairement pas préférer une interpolation à l'autre, notamment parce que nous n'avons pas soustrait l'anomalie Schottky *nucléaire* qui est peut-être présente. Ne pas observer de remontée de  $C$  au-dessus de  $T_{\min}$  ne signifie pas qu'elle soit totalement absente.

Ces interpolations ne prouvent donc ni le caractère conventionnel ni non-conventionnelle de la supraconductivité, la difficulté venant principalement de la connaissance de la chaleur spécifique Schottky.



**FIG. V.15:** Chaleur spécifique en phase supraconductrice à basse température. La partie phononique de  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  et l'anomalie Schottky du type "Frederick" ou "Fomin", extraites des interpolations faites figures V.5 et V.7, ont été soustraites. Le résultat est déjà différent selon l'anomalie Schottky soustraite. Nous avons essayé d'interpoler cette chaleur spécifique supraconductrice. Les résultats sont donnés dans le tableau V.4.

#### Constance de $\gamma_{el}$ en dessous de $T_c$ :

En analysant l'entropie supraconductrice, nous pouvons affirmer que la masse effective des quasi-particules varie peu en-dessous de  $T_c$ . En effet, nous comparons l'entropie mesurée avec l'entropie normale obtenue par les interpolations de  $C$  en phase normale que nous extrapolons à basse température  $T < T_c$ . Nous savons qu'à  $T_c$ , les deux entropies doivent être égales :

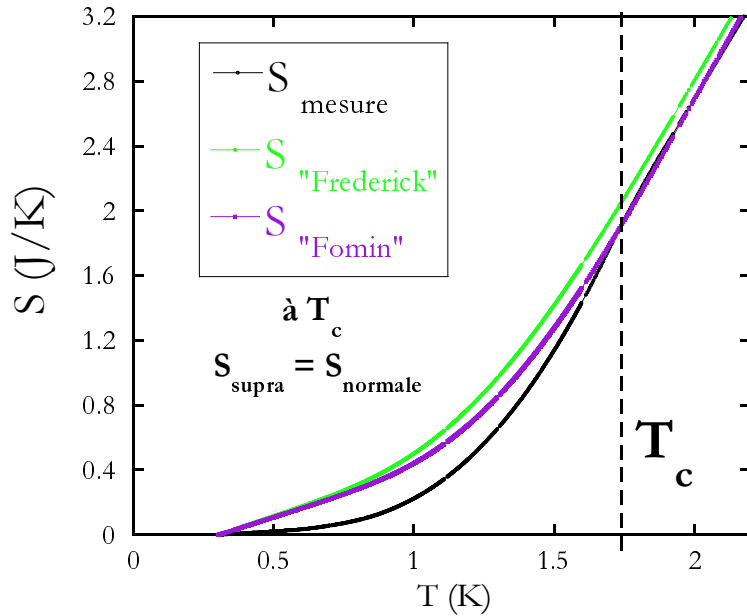
$$S_{\text{mesurée}}(T_c) = S_s = S_{\text{normale}}(T_c)$$

Ceci ne sera pas vrai si  $\gamma_{el}$  varie beaucoup à basse température comme cela est le cas pour  $\text{CeCoIn}_5$  et  $\text{UBe}_{13}$ . La figure V.16 montre ce bilan entropique. Pour extrapoler en dessous de  $T_c$  la chaleur spécifique normale, nous avons utilisé les résultats des interpolations (figures V.5 et V.7). On peut

type d'interpolation de $C$	"Frederick"	"Fomin"
$B \cdot \exp^{-\Delta_s/T}$	$B = 2.9$   $\Delta_s = 2.1$	$B = 6.7$   $\Delta_s = 2.6$
$D \cdot T^3$	$D = 0.38$	$D = 0.51$

**TAB. V.4:** Résultat des interpolations des chaleurs spécifiques supraconductrices  $C$  représentées figure V.15. deux types d'interpolations sont mises en oeuvre : l'une en exponentielle supposant l'existence d'un gap ouvert sur tout l'espace des  $\vec{k}$ ; l'une en  $T^3$  supposant l'existence de point de zéro (Cf. Sigrist et al. [138]); l'interpolation en  $T^2$  supposant l'existence de ligne de noeud n'est pas probante. Il ne nous semble pas possible de trancher entre les deux types d'interpolation et donc de pouvoir affirmer ou infirmer l'existence de zéro dans le gap supraconducteur.

voir, qu'à  $T_c$ , et pour les deux modèles,  $S_s = S_{normale}(T_c)$  validant la constance de  $\gamma_{el}$  en-dessous de  $T_c$ .

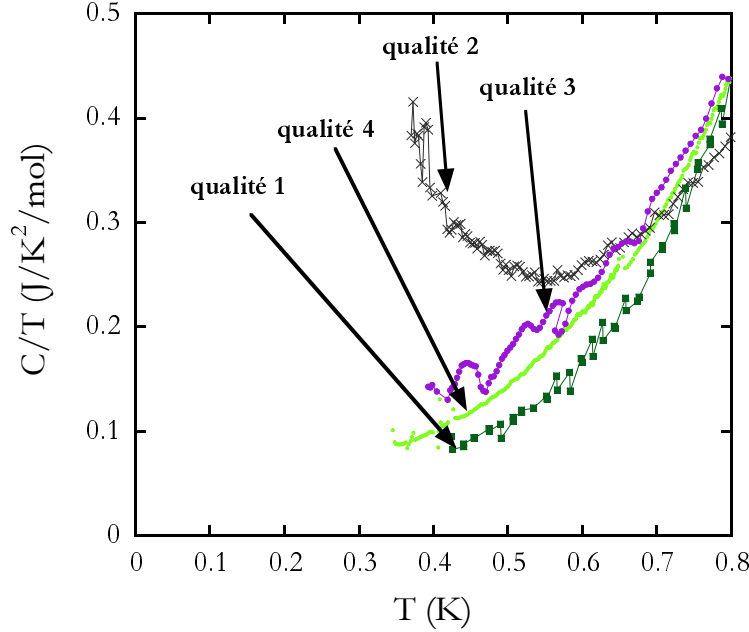


**FIG. V.16:** Entropie mesurée sur "L1-1", entropie normale calculée à partir de l'interpolation de type "Frederick" et les paramètres de V.1, entropie normale calculée à partir de l'interpolation proposée par I. Fomin et les paramètres de la figure V.7. A  $T_c$ , l'entropie supraconductrice est égale à l'entropie normale calculée montrant que le terme électronique de  $C$  peut être considéré comme constant en-dessous de  $T_c$  et que la masse effective  $m^*$  est vraisemblablement constante jusqu'à  $T_c$ .

#### Terme résiduel à basse température :

Focalisons nous maintenant sur la chaleur spécifique à basse température (la plus basse température explorée est 300 mK). Plusieurs  $C$  de différents échantillons de toutes qualités sont représentées sur la figure V.17. Leur qualité est indiquée par un chiffre (de 1 à 4 : la qualité se détériore). Rien n'indique que la qualité soit liée à une augmentation d'un terme résiduel dû à la présence de noeuds dans le gap supraconducteur. De plus, il est délicat de prendre en compte l'anomalie

Schottky nucléaire.



**FIG. V.17:** Chaleur spécifique à très basse température en phase supraconductrice pour une collection d'échantillon de toutes qualités au vu du  $\text{RRR}$  et de  $C$  sur l'anomalie Schottky. La qualité de quelques échantillons est indiquée par un chiffre (de 1 à 4 : la qualité se détériore). Rien n'indique que la qualité soit liée à une augmentation d'un terme résiduel dû à la présence de noeuds dans le gap supraconducteur. De plus, il est délicat de prendre en compte l'anomalie Schottky nucléaire.

#### Bilan :

La hauteur du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice montre que nous sommes dans un régime de couplage fort. L'interpolation de la chaleur spécifique supraconductrice est, en l'état de notre connaissance de l'anomalie Schottky  $C_S$ , trop délicate pour pouvoir en retirer une information sur la présence de zéro dans le gap supraconducteur. L'analyse entropique prouve qu'aucun changement flagrant dans  $\gamma_{el}$  n'apparaît en dessous de  $T_c$ . Et enfin, rien n'indique qu'un terme résiduel dans la chaleur spécifique à basse température soit plus grand dans les échantillons de qualité médiocre, contrairement à ce qui a été conclue pour  $\text{UPt}_3$ .

# Double superconducting transition of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

*Nous nous appliquons à clarifier la nature intrinsèque ou extrinsèque de la double transition supraconductrice. Une caractérisation systématique de nombreux échantillons par résistivité, chaleur spécifique et susceptibilité a montré qu'une double transition bien nette est récurrente et qu'elle apparaît dans les meilleurs échantillons (dans les moins bons, une transition très large apparaît). Nous caractérisons complètement un échantillon présentant une double transition (Cf. p.100). Pourtant l'existence de trois échantillons, dont deux de très bonne qualité (Cf. p.104), présentant une unique transition supraconductrice étroite à la température critique la plus basse,  $T_{c2}$ , ainsi qu'une large dispersion dans les valeurs du rapport des deux sauts en chaleur spécifique (Cf. figure VI.4(a), p.91) amènent de sérieux doutes sur la nature intrinsèque de la double transition. Plus précisément, nous pensons que la transition supraconductrice à  $T_{c1}$  est d'origine extrinsèque. Nous avançons l'hypothèse qu'elle est due à la présence de lacunes sur le site des praséodymes. Des mesures préliminaires de diffraction de rayon X au 4 cercles à 300 K montrent en effet un taux de lacunes plus élevé pour un échantillon à double transition que pour un échantillon à transition unique.*

*Par mesure de chaleur spécifique alternative, nous avons établi les diagrammes de phase supraconducteurs sous champ magnétique et sous pression jusqu'à 4.2 GPa des deux transitions  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ . Les deux lignes champ-température suivent la même loi physique (Cf. figure VI.31, p. 115), elles se distinguent uniquement par leur  $T_c$ . Jusqu'à 0.65 GPa, l'évolution en pression de  $T_{c1}$  est 20% plus petite que celle de  $T_{c2}$ . Cependant l'écart se réduit fortement dès 2 GPa, suggérant que les écarts de comportement à basse pression peuvent être d'origine extrinsèque (Cf. figure VI.37, p. 122). Les diagrammes de phase supraconducteurs  $H - T$  et  $T - P$  n'apportent donc pas d'argument en faveur d'une double transition supraconductrice intrinsèque.*

*Le comportement des  $T_c$  sous pression est singulier (Cf. figure VI.38, p. 123) : à haute pression ( $P > 1.5$  GPa), les variations volumiques relatives des  $T_c$  sont sept fois moins importantes qu'à basse pression. Nous avançons l'hypothèse d'un changement sous pression de l'origine de la supraconductivité, associé à une augmentation du gap entre les niveaux de champ cristallin des ions Pr. Les fluctuations magnétiques ou quadrupolaires participeraient à la supraconductivité à basse pression et seul le mécanisme phononique persisterait à plus haute pression. Cette hypothèse est soutenue par l'étude de la supraconductivité et du schéma de champ cristallin dans la série de composés  $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$  [44].*



## Chapitre VI

# Double superconducting transition of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

Ce chapitre aborde le travail réalisé sur la double transition supraconductrice de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , point fort qui a donné l'impulsion à ce sujet de thèse. Cette double transition nous a immédiatement évoqué le cas du composé  $\text{UPt}_3$ . Il est aujourd'hui admis que la double transition d' $\text{UPt}_3$  est intrinsèque et donc que  $\text{UPt}_3$  est un supraconducteur non-conventionnel avec un diagramme de phase sous champ magnétique complexe, composé de 3 phases différentes. Un travail colossal a été effectué sur ce composé dans le but de prouver le caractère intrinsèque de la double transition supraconductrice : caractérisation et amélioration des échantillons, comparaison du comportement des transitions sous champ magnétique et sous pression. Les arguments principaux contre une nature extrinsèque de la double transition dans  $\text{UPt}_3$  sont :

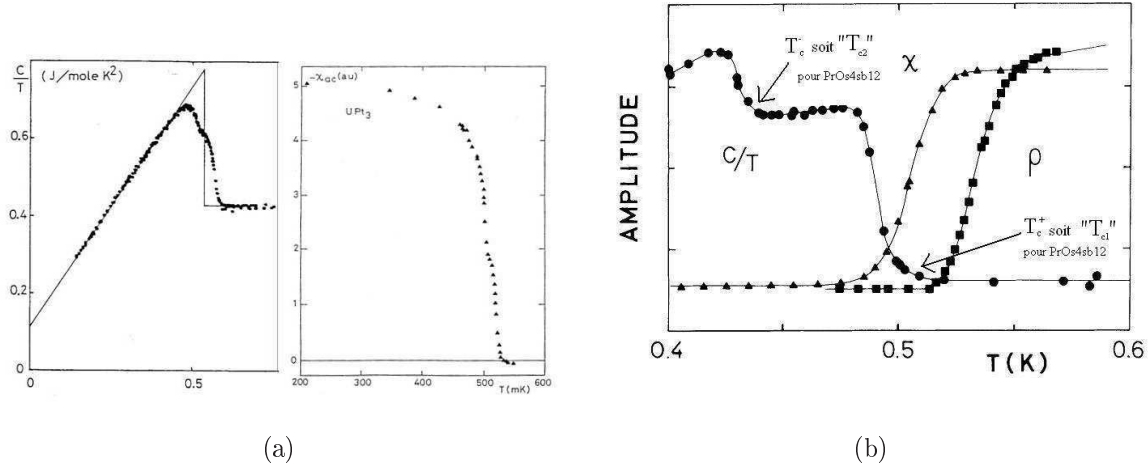
- les deux transitions montrent un comportement différent sous champ magnétique et sous pression (elles fusionnent respectivement à 0.4T pour  $\vec{H} \perp c$  et 0.8 T pour  $\vec{H} \parallel c$  et à 0.4 GPa)
- les deux transitions  $T_c^+$  et  $T_c^-$  peuvent être très étroites.
- l'écart  $\Delta T$  est constant pour divers échantillons à champ nul
- aucune transition unique avec une largeur plus faible que l'écart  $\Delta T = T_c^+ - T_c^-$  n'apparaît
- la pente du premier champ critique  $H_{c1}$  augmente brusquement à  $T_c^-$
- la supraconductivité est complète dès  $T_c^+$  (en  $\rho(T)$  et en  $\chi(T)$ ).

Nous avons suivi la même démarche pour  $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$ .

Nous montrerons les conclusions des nombreuses caractérisations des échantillons : chaleur spécifique, résistivité et susceptibilité, et plus précisément ce qui apparaît au niveau de la double transition. Puis nous présenterons un résultat pionnier, à savoir une mesure de chaleur spécifique ne présentant qu'une seule transition supraconductrice étroite. Nous verrons la caractérisation complète de cet échantillon. Nous tenterons de comparer la qualité des échantillons à une transition étroite avec celle des échantillons à double transition. Dans un troisième temps, nous exposerons les diagrammes de phase supraconducteurs sous champ magnétique et sous pression. Enfin, nous discuterons des origines possibles de la double transition en chaleur spécifique.

### VI.1 Characterization of the samples and link with the emergence of the double superconducting transition

En ce qui concerne le composé  $\text{UPt}_3$ , l'amélioration des échantillons et l'accumulation de caractérisations ont été fondamentales pour prouver le caractère intrinsèque de sa double transition. On peut voir sur la figure VI.1(a) la chaleur spécifique et la susceptibilité sur l'un des premiers



**FIG. VI.1:** (a) : caractérisation par chaleur spécifique et susceptibilité alternative d'un échantillon d' $\text{UPt}_3$  de qualité médiocre. La double transition supraconductrice est peu discernable et la susceptibilité montre deux marches correspondant aux deux transitions [144]. (b) : caractérisation par chaleur spécifique, résistivité et susceptibilité alternative d'un échantillon d' $\text{UPt}_3$  de bonne qualité. La double transition supraconductrice est très bien dessinée et le diamagnétisme est parfait dès  $T_c^+$  [57]. La correspondance entre les notations des températures de transition pour  $\text{UPt}_3$  ( $T_c^+$  et  $T_c^-$ ) et pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ ) est indiquée.

cristaux d' $\text{UPt}_3$  de qualité médiocre. Les transitions en chaleur spécifique sont difficilement discernables et deux marches sont visibles dans la susceptibilité correspondant aux deux transitions. Cela prouve que le diamagnétisme n'est pas parfait à  $T_c^+$  et on pouvait alors penser que la deuxième transition était due à des problèmes d'inhomogénéité. Mais la qualité des échantillons s'améliorant (Cf. VI.1(b)), la double transition devenait plus étroite et la résistivité ainsi que la susceptibilité montraient que la supraconductivité était complète dès  $T_c^+$ . En gardant également en tête tous les arguments décrits ci-avant en faveur d'une double transition intrinsèque, nous allons analyser les caractérisations de nos échantillons.

Avant de commencer, discutons *des méthodes de caractérisation* :

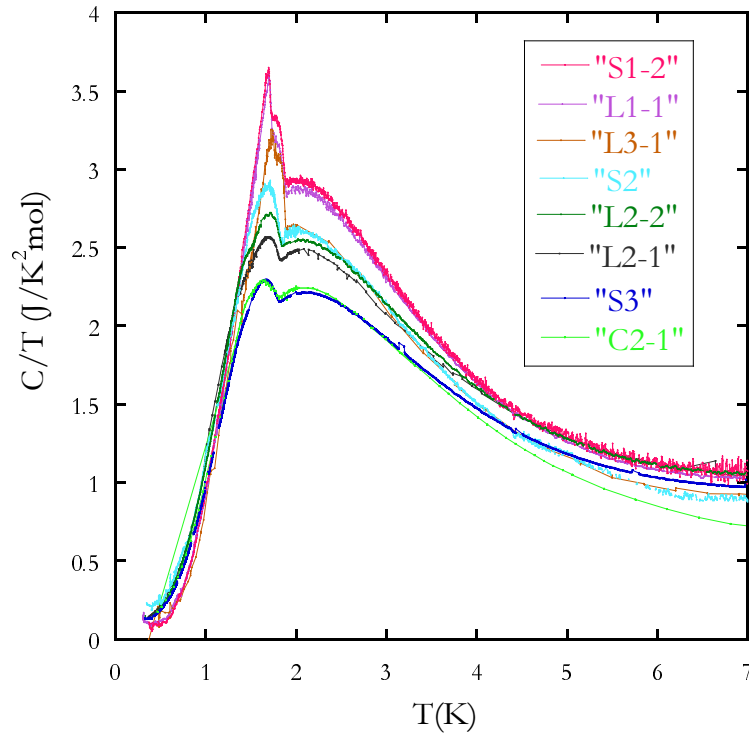
- La mesure de résistivité est la plus aisée à mettre en place et elle donne une indication forte de l'apparition de la supraconductivité ainsi que de la qualité de l'échantillon avec, par exemple, la valeur du rapport de résistivité  $RRR$  (dans toute cette thèse,  $RRR = \frac{\rho(300K)}{\rho(2K)}$ ). En revanche, elle ne rend pas compte de la proportion d'échantillon qui devient supraconducteur et notamment, dans notre cas, il est possible d'avoir une résistivité nulle à  $T_{c1}$ , température de transition la plus haute, alors que l'écrantage n'est pas complet.
- La susceptibilité et l'aimantation nous permettent de quantifier l'exclusion du flux magnétique lors du passage en phase supraconductrice. Nous pouvons donc savoir si au deuxième saut en chaleur spécifique à  $T_{c2}$  correspond une transition d'une partie de l'échantillon. Cette mesure reste non massique (les résultats peuvent être différents selon que l'échantillon est massique ou en poudre) ceci à cause de l'écrantage de zones normales par des zones supraconductrices. L'aimantation donne accès au volume de l'échantillon qui transite, à la proportion d'effet Meissner en refroidissement sous champ. Nous ne pouvons pas en retirer le ratio des volumes qui transitent à  $T_{c1}$  et à  $T_{c2}$  mais un effet Meissner important à  $T_{c1}$  indique qu'une quantité non négligeable d'échantillon devient supraconducteur. Seule la mesure de chaleur spécifique permet une évaluation quantitative de la supraconductivité.

- La mesure de chaleur spécifique est la seule réellement quantitative (ou semi-quantitative si la masse de l'échantillon est trop petite). En revanche, elle ne permet pas de différencier le cas intrinsèque où tout l'échantillon transite à  $T_{c1}$  et où le saut à  $T_{c2}$  est dû à une nouvelle brisure de symétrie (par exemple, abaissement de la symétrie du gap supraconducteur) et le cas extrinsèque où le saut à  $T_{c2}$  provient de la transition d'une large partie de l'échantillon. C'est pourquoi, la mesure de susceptibilité est un complément indispensable à la caractérisation de la transition supraconductrice.

### Les échantillons :

De nombreux échantillons de plusieurs lots ont été testés pendant cette thèse. Afin de situer chaque échantillon, nous proposons un tableau de référence VI.1, p.88. Le nom des échantillons commence par la lettre C, S ou L signifiant que l'échantillon a été synthétisé respectivement par P. Canfield, H. Sugawara ou G. Lapertot. Ensuite vient le numéro du lot, puis celui de l'échantillon et parfois une lettre pour dénommer une partie de l'échantillon qui aurait été sélectionnée. Dans le tableau VI.1, nous avons également donné des informations relatives à la taille, à la forme de l'échantillon et à sa qualité :  $T_c$  obtenue selon le critère décrit sur la figure VI.4(b), largeur des ou de la transition(s) supraconductrice(s),  $RRR$  pris entre 300 K et 2 K, valeur de  $C/T$  à 2 K).

### VI.1-a Specific heat



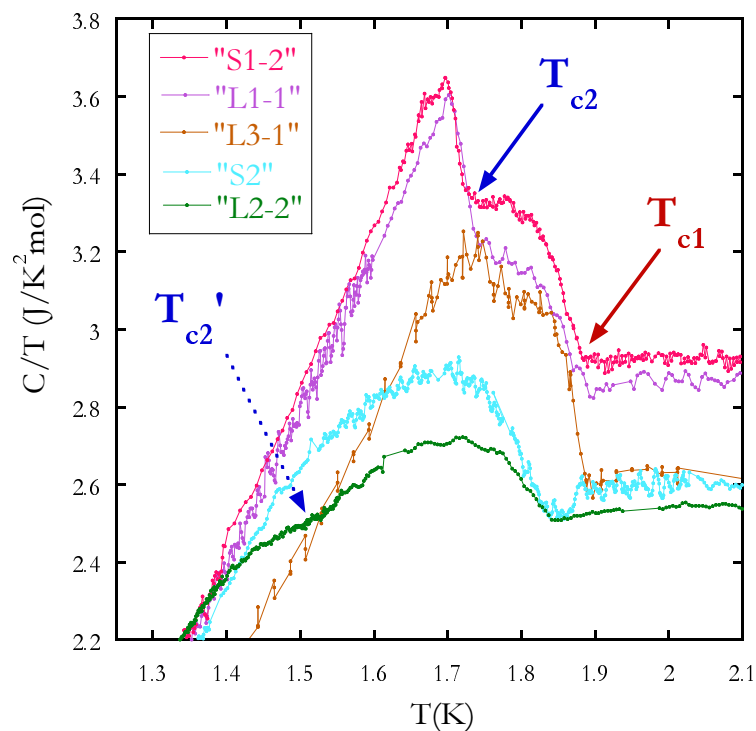
**FIG. VI.2:** Chaleur spécifique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  pour différents échantillons. Une anomalie de type Schottky avec un maximum à 2.1 K est visible. La transition supraconductrice apparaît par un large saut montrant l'implication de quasi-particules lourdes dans la supraconductivité. La valeur absolue de la chaleur spécifique en phase normale varie d'un échantillon à l'autre. Ce problème est discuté section V.1-c.



échantillon	forme	taille/masse	$T_{c1}$ (K)	$T_{c2}$ (K)	$T_{c1} - T_{c2}$ (mK)	$\Delta T_{c1}$ (mK)	$\Delta T_{c2}$ (mK)	$C/T_{Schottky}(\text{J/K}^2 \cdot \text{mol})$	$RRR$	$T_c(\rho)$
lot "C1" "C1-1"	aggrégat	8.8mg	1.865			>185		2.235		
lot "C1" "C1-1A"	gros cube	1.32mg	1.86			>180		2.24		
lot "C1" "C1-2"	1 cube	$200\mu m$	1.877	1.685	190	95	35		29	1.85
lot "C1" "C1-3"										
lot "C2" "C2-1"	aggrégat	4.5mg	1.81			>180		2.24		
"C2-2"	1 cube	$200\mu m$	1.81			>150			11	1.74
lot "C2" "C2-3"										
lot "C3" "C3-1"	aggrégat	89mg	1.805			120		2.08	17	1.829
lot "C3" "C3-2"										
échantillon "S1"	aggrégat	$\sim 4mg$	1.887	1.716	171	67	19.5			
"S1-1"	cube	0.19 mg							43	1.899
"S1-2"	2 cubes	1.97mg	1.884	1.721	163	61	23	2.935		
"S1-3"	plaquette	$400\mu m$							38.5	1.893
"S2"	barrette	6.36mg	1.841			>147		2.6		
"S3"	aggrégat	86mg	1.82			>155		2.213	22.8	1.735
"S4"	barrette	2.75mg							21.6 ?	1.847
lot "L1" "L1-1"	aggrégat	$\sim 10mg$	1.890	1.737	154	61	35	2.872		
lot "L1" "L1-1A"	cube poncé	$\sim 0.1mg \pm 0.01$	$\emptyset$	1.746	$\emptyset$	$\emptyset$	29	$2.35 < < 2.88$		
lot "L1" "L1-2"	cube	$400\mu m$							31	$\infty$ 1.88
lot "L1" "L1-3"	cube	$200\mu m$	1.868	1.74	128	43	40			
lot "L1" "L1-4"	barrette	$200\mu m$	1.889	1.732	157	64	35			
lot "L1" "L1-5"	plaquette	$150\mu m$	$\emptyset$	1.732	$\emptyset$	$\emptyset$	17		26	1.738
lot "L1" "L1-6"	plaquette	$150\mu m$	1.85	1.73	120	35	35			
lot "L1" "L1-7"	éclat	$150\mu m$	$\emptyset$	1.68	$\emptyset$	$\emptyset$	15			
lot "L1" $\rho$	6 échantillons								<27>	
lot "L2" "L2-1"	aggrégat	15mg	1.82			>130		2.487		
lot "L2" "L2-2"	barre	9.7mg	1.844	1.53	315	>100	105	2.55	24.4	1.86
lot "L2" "L2-3"	barrette	$150\mu m$	1.85	1.535	315	75	47			
lot "L2" "L2-4"	barre recuite	7.1mg								
lot "L3" "L3-1"	aggrégat		1.891	1.761	130	46	21	2.64		
lot "L3" "L3-2"	barrette	$200\mu m$	1.897	1.76	137	63	40			
lot "L3" "L3-3"	cube	$400\mu m$							34	1.883

**TAB. VI.1:** Présentation et caractéristiques des échantillons de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  utilisés lors de cette thèse. Les lots "C", "S" et "L" proviennent respectivement de P. Canfield, H. Sugawara et G. Lapertot. Sont données les températures de transition supraconductrice en  $C$ ,  $T_c$ , obtenue selon le critère décrit sur la figure VI.4(b), l'écart entre les 2 transitions, les largeurs des/de la transition(s) supraconductrice(s), les valeurs de  $C/T$  à 2 K soit au sommet de l'anomalie Schottky, les  $RRR$  pris entre 300 K et 2 K, la température de transition supraconductrice  $T_c(\rho)$  obtenue selon le critère de la figure VI.13(b).

Le graphe VI.2 montre une sélection de mesures de chaleur spécifique pour des échantillons donnés par Pr. Sugawara, Pr.Canfield et synthétisés au CEA-Grenoble. On remarque immédiatement cette large anomalie du type Schottky que nous avons évoquée au chapitre V. Elle est due au remplissage thermique du premier niveau de champ cristallin du praséodyme qui se situe à seulement 7-8 K. La deuxième observation porte sur les différences de valeurs absolues entre les échantillons. Nous en avons discuté section V.1-c. Rappelons nous que plusieurs hypothèses sont évoquées : la présence de flux d'antimoine ou d'osmium et la présence de lacune en praséodyme. Si l'on considère uniquement ces trois hypothèses, les meilleurs échantillons seront ceux avec une plus grande chaleur spécifique. Certains papiers [150] rapportent une remontée à basse température à  $T < 0.7$  K due à une anomalie Schottky nucléaire. Mais certains autres ne l'observent pas comme Aoki et al. à champ nul [4] et Bauer et al. [9]. En ce qui nous concerne, nous n'avons pas observé de remontée de  $C$  à basse température sauf une légère remontée de  $C/T$  de 50% entre 0.55 K et 0.37 K pour l'échantillon "C1-1". Des contraintes dans le cristal ou un gel des atomes Pr dans une position décentrée pourraient briser la symétrie locale sur le site des Pr et conduire à une augmentation du couplage hyperfin et à cette anomalie Schottky nucléaire. Nous pensons donc que l'absence d'anomalie Schottky nucléaire est un signe de la qualité des échantillons. Enfin, on remarque l'apparition d'un saut en chaleur spécifique vers 1.85 K. Il marque la transition vers une phase supraconductrice. Le large saut montre que la supraconductivité implique des quasi-particules lourdes (discuté section V.2-a). Dans certains échantillons, il peut se dédoubler.



**FIG. VI.3:** Zoom sur la double transition supraconductrice de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  pour différents échantillons. On note  $T_{c1}$  la transition à plus haute température et  $T_{c2}$  celle à plus basse température. La double transition apparaît dans les échantillons avec  $C$  la plus grande. L'échantillon "L2-2" a un  $T_{c2}$  affaibli de 200 mK. Nous en discutons au paragraphe VI.1-a.

La figure VI.3 montre un zoom sur la double transition dans plusieurs échantillons avec pour comparaison un échantillon à une large transition. Les notations sont :  $T_{c1}$  pour la température de transition supraconductrice la plus haute et  $T_{c2}$  pour la plus basse, soit par rapport à  $\text{UPt}_3$ ,

$T_{c1}$  correspond à  $T_c^+$  d'UPt<sub>3</sub> et  $T_{c2}$  correspond à  $T_c^-$  d'UPt<sub>3</sub>. La double transition apparaît dans les échantillons avec les plus grandes chaleurs spécifiques et semble mieux dessinée au fur et à mesure que celle-ci augmente, comme nous pouvons le voir en comparant l'échantillon "L2-2" avec l'échantillon "L1-1". Elle apparaît dans plusieurs agrégats de cubes du lot "L1" et dans le lot "S1" avec des valeurs tout à fait similaires. Cela va dans le sens d'une double transition n'apparaissant que dans les meilleurs échantillons. A l'exception des échantillons discutés section VI.4, la largeur de transition lorsqu'une seule transition est présente couvre le domaine de température de la double transition. Il est donc possible que, dans tous ces échantillons, la large transition contienne les deux transitions supraconductrices comme c'était le cas pour UPt<sub>3</sub> [144]. Dans les meilleurs échantillons, les deux transitions sont étroites de l'ordre de 55 mK à  $T_{c1}$  et 20 mK à  $T_{c2}$ . Notons un point important : *la transition à  $T_{c1}$  est toujours la plus large.*

### Double transition étroite : lot "L1", "S1" et "L3" :

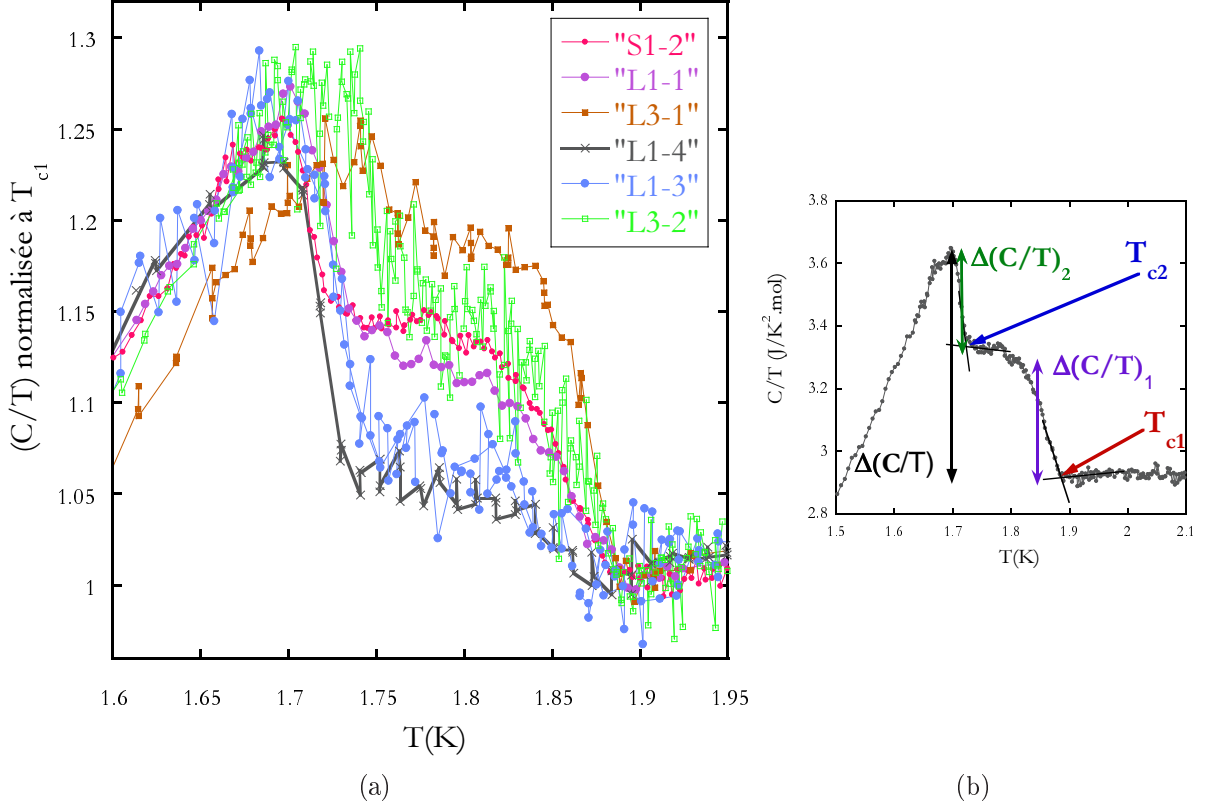
Pour les échantillons "L1-1" et "S1-2", les deux sauts en chaleur spécifique sont équivalents avec 280 mJ/mol.K<sup>2</sup> à  $T_{c1}$  et 375 mJ/mol.K<sup>2</sup> à  $T_{c2}$  pour "L1-1" et 370 mJ/mol.K<sup>2</sup> à  $T_{c1}$  et 300 mJ/mol.K<sup>2</sup> à  $T_{c2}$  pour "S1-2". En revanche, pour l'échantillon "L3-1", le saut à  $T_{c1}$  est 3.6 fois plus grand qu'à  $T_{c2}$  avec 450 mJ/K<sup>2</sup>.mol à  $T_{c1}$  pour 125 mJ/K<sup>2</sup>.mol à  $T_{c2}$ . En réalité, une caractérisation systématique de tout petits échantillons (en moyenne : 200  $\mu\text{m}$  de côté) a permis de montrer la récurrence de ce phénomène à la fois entre les différents lots mais également à l'intérieur d'un même lot. Nous présentons sur la figure VI.4(a) la chaleur spécifique normalisée à sa valeur à  $T_{c1}$  pour tous les échantillons ayant une double transition étroite avec  $T_{c1} - T_{c2} \sim 150 \text{ mK}$ . La normalisation est essentiellement due au fait que nous ne connaissons pas la valeur absolue pour les petits échantillons (masse non mesurable). En ce qui concerne l'agrégat de cubes "L3-1" de masse connue, la normalisation implique une hypothèse physique : nous supposons que l'écart de valeur absolue est dû :

- à l'inclusion d'antimoine ou d'osmium dont nous négligeons la chaleur spécifique
- et/ou à des lacunes en Pr. Dans ce cas, l'analyse est complexe comme nous le voyons section V.1-c. Mais comme la plus grande partie de la chaleur spécifique dans sa gamme de température provient de l'anomalie Schottky, proportionnelle au nombre d'atomes Pr, la normalisation n'est pas abusive.

La première observation sur la figure VI.4(a) est que la somme des deux sauts en chaleur spécifique est identique pour tous les échantillons. Le tableau VI.2 résume les résultats sur ces échantillons (à la dernière ligne ont été ajoutés les résultats de l'échantillon à une transition, ils seront discutés au paragraphe VI.4). Il est très clair que le rapport des sauts varie beaucoup :  $\frac{\Delta C(T_{c1})}{\Delta C(T_{c2})}$  change d'au moins un facteur dix entre les lots et jusqu'à un facteur trois dans le lot "L3" et le lot "L1".

Il n'y a aucune corrélation entre la prédominance d'une transition sur l'autre et la forme des échantillons, la valeur de  $T_{c1}$  ou  $T_{c2}$  ou la largeur des transitions. Il est donc difficile de corréler la qualité des échantillons (température de transition plus haute ou largeur de transition plus petite) avec la disparition d'une des deux phases supraconductrices.

Pour UPt<sub>3</sub>, le rapport des sauts était non seulement très stable entre différents lots d'échantillons de bonne qualité (Cf. tableau VI.5(b)) mais en plus entre un échantillon médiocre (échantillon 2 du graphe VI.5(a) et même l'échantillon de la figure VI.1(a)) et un échantillon de bonne qualité, i.e. dans les deux cas  $\frac{\Delta C^-}{T_c^-} / \frac{\Delta C^+}{T_c^+} \simeq 0.5$ .



**FIG. VI.4:** (a) : Chaleur spécifique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  normalisée à  $T_{c1}$  pour les différents échantillons ayant une double transition étroite. La hauteur relative totale des deux sauts est constante. En revanche, le rapport des deux sauts est très variable contrairement à ce qui avait été vu pour  $\text{UPt}_3$ . Cette observation amène à douter de la nature intrinsèque de la double transition supraconductrice. (b) : Notations pour la double transition.

#### Variation de l'écart $T_{c1} - T_{c2}$ : lot "L2" :

Nous montrons à partir de mesures de chaleur spécifique du lot "L2" l'existence d'une double transition étroite avec un écart  $T_{c1} - T_{c2}$  plus élevé égal à 315mK.

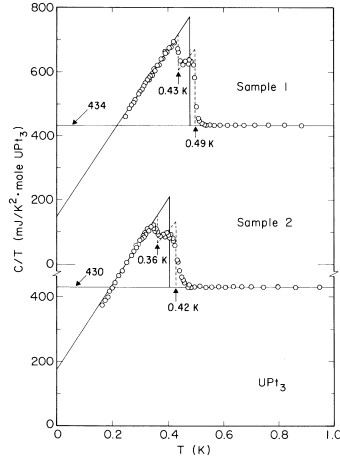
Revenons maintenant sur le lot "L2". Nous avons vu que "L2-2" possédait une double transition avec un  $T_{c2}$  de 1.53 K soit 0.2 K en dessous de la valeur "habituelle" (Cf. figure VI.3). Notons d'abord qu'une telle chaleur spécifique a déjà été vue par H. Sato et al. [129] avec un  $T_{c2}$  d'environ 1.6 K. Nous avons mesuré la  $C$  de 3 échantillons du lot "L2". Elles sont présentées figure VI.6(a).  $C$  de "L2-2" et de "L2-1" est connue en valeur absolue mais pas pour "L2-3", de trop petite masse. "L2-1" seul n'arbore pas de double transition, la largeur de sa transition recouvre les deux transitions des deux autres échantillons. La double transition "L2-2" est marquée par un petit saut à  $T_{c2}$  alors que "L2-3" a un large et étroit saut à  $T_{c2}$ . Cependant, l'écart entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  est le même : 315 mK. Pour quantifier plus avant la hauteur des sauts, nous avons soustrait la chaleur spécifique en phase normale, évaluée en dessous de  $T_c$  par des mesures à bas champ. Le résultat, présenté comme  $(C/T - C/T_{\text{normale}})/(C/T_{\text{normale}})$  sur la figure VI.6(b), donne :

Pour "L2-3" : les sauts à  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  représentent respectivement 6.2% et 20.8% de  $C_{\text{normale}}$  soit un saut total en  $C$  de 28% et un rapport  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2}$  de 0.3.

Pour "L2-2" : les sauts à  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  représente respectivement 11.9% et 3.2% de  $C_{\text{normale}}$ , avec un saut total limité à 16% et un rapport  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2}$  de  $\sim 3.7$ . La barrette "L2-3" est clairement de

échantillon	$T_{c1}(\text{K})$	$T_{c2}(\text{K})$	$\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2}$	$\Delta(T_{c1})(\text{K})$	$\Delta(T_{c2})(\text{K})$	$\frac{\Delta(C/T)}{C/T(T_{c(1)})}$
"L3-1"	1.891	1.761	3.6	0.046	0.021	25%
"L3-2"	1.897	1.76	1.2	0.06	0.04	28%
"S1-1"	$1.85 \pm 0.01$	1.69	1.55	0.1	0.025	>28%
"S1-2"	1.884	1.721	1.22	0.061	0.023	25%
"L1-1"	1.890	1.737	0.76	0.061	0.035	27%
"L1-3"	1.868	1.74	0.36	0.043	0.040	27%
"L1-4"	1.889	1.732	0.26	0.064	0.035	23%
"L1-5"	$\emptyset$	1.732	<b>0</b>	$\emptyset$	0.017	>26%

**TAB. VI.2:** Comparaison de différents échantillons ayant une double transition étroite. La somme normalisée à  $T_{c1}$  des deux sauts en  $C$  est constante, environ 25%. En revanche, le rapport des deux sauts  $\Delta(C/T)_i$  varie largement. Les deux échantillons "S1-1" et "L1-5" sont complètement caractérisés et font l'objet d'un paragraphe (Cf. section VI.2 et VI.4-a).



(a)

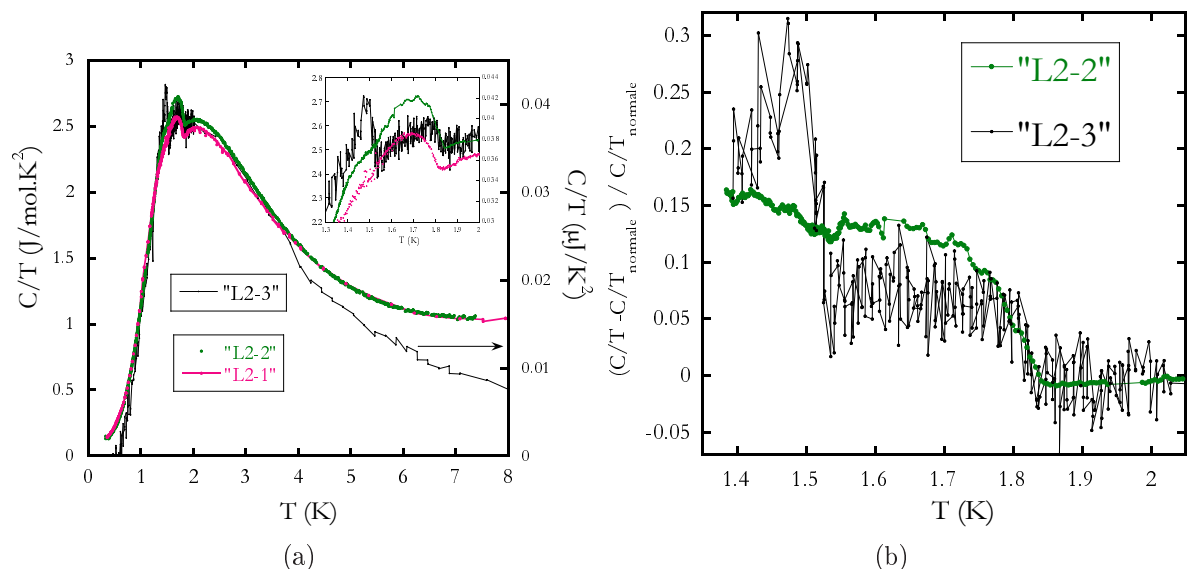
**TABLE V.** Characteristics of the specific heat of  $\text{UPt}_3$  in the vicinity of the superconducting transition in zero applied magnetic field and pressure, for all published data on single crystals. The annealing temperature is in  $^\circ\text{C}$ ,  $T_c$  in mK, and  $C/T$  in  $\text{J K}^{-2} \text{mol}^{-1}$ .

Reference	Annealing	$T_c^-$	$T_c^+$	$\Delta T_c$	$\gamma_N$	$\Delta C^-/T_c^-$	$\Delta C^+/T_c^+$	ratio
Hasselbach <i>et al.</i> (1989)		434	490	56	0.45	0.10	0.21	0.48
Jin, Carter, <i>et al.</i> (1992)	950	464	515	51	0.41	0.12	0.24	0.50
Bogenberger <i>et al.</i> (1993)	1200	467	523	56	0.44	0.09	0.22	0.42
Brisson <i>et al.</i> (1994b)	1200	480	530	50	0.44	0.12	0.23	0.52
Isaacs <i>et al.</i> (1995)	1230	460	510	50	0.44	0.11	0.23	0.48
Kimura <i>et al.</i> (1995)	1200	530	580	50	0.42	0.09	0.20	0.45
Taillefer, Ellman, <i>et al.</i> (1997)		431	492	61	0.43	0.09	0.22	0.41
Kycia (1997)	900	495	545	50	(0.44)	0.13	0.25	0.52

(b)

**FIG. VI.5:** (a) Double transition supraconductrice d' $\text{UPt}_3$  pour deux échantillons de qualité différente. Le rapport des sauts reste à égal à 0.5 (extrait de [37]). (b) Données recueillies par Joynt *et al.* [74] sur différents monocristaux d' $\text{UPt}_3$ . Le rapport des deux sauts en  $C$  est très stable à 0.5, contrairement à ce que nous avons obtenu pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

meilleure qualité (saut en  $C$ , largeur des transitions) mais légèrement de moins bonne qualité que les échantillons du lot "L1" qui ont un saut en  $C$  totale d'environ 29% de  $C_{\text{normale}}$  (Cf. section VI.4). Les largeurs de transition sont : 75 mK à  $T_{c1}$  et 45 mK à  $T_{c2}$  pour "L2-3" et 100 mK à  $T_{c1}$  pour "L2-2". A l'intérieur de ce lot, le rapport des sauts en  $C$  varie aussi beaucoup. Ici, il est possible de corréluer qualité de l'échantillon et prédominance d'une transition sur l'autre. En effet, le saut à  $T_{c2}$  est bien plus grand dans "L2-3" qui est clairement de meilleure qualité que "L2-2". La large hauteur du saut à  $T_{c2}$  de "L2-3" nous donne une preuve indiscutable (en comparaison du léger changement de pente dans "L2-2") qu'une transition supraconductrice apparaît à un  $T_{c2}$  de seulement 1.53 K soit 10% en dessous de la valeur "habituelle". Nous pouvons ainsi affirmer que  $T_{c2}$  dépend fortement des échantillons.



**FIG. VI.6:** (a) : Chaleur spécifique  $C/T$  pour 3 échantillons du lot  $^{\circ}2$  : un agrégat de cubes "L2-1", une barre "L2-2" ( $m \sim 8\text{mg}$ ) et une barrette "L2-3" ( $m < 0.1\text{mg}$ ) dont la valeur absolue de  $C$  est inconnue. "L2-1" n'a qu'une large transition supraconductrice, "L2-2" a un deuxième petit saut en  $C$  à 1.53 K et "L2-3" a un large saut à 1.535 K (b) : Zoom sur la double transition de "L2-2" et "L2-3" présentée comme  $(C/T - C/T_{\text{normale}})/(C/T_{\text{normale}})$ . L'écart entre les deux transitions est de 315 mK. Le saut à  $T_{c2}$  ainsi que le saut total sont plus grands pour la barrette "L2-3".

### Inhomogénéité des lots : lot "C1" :

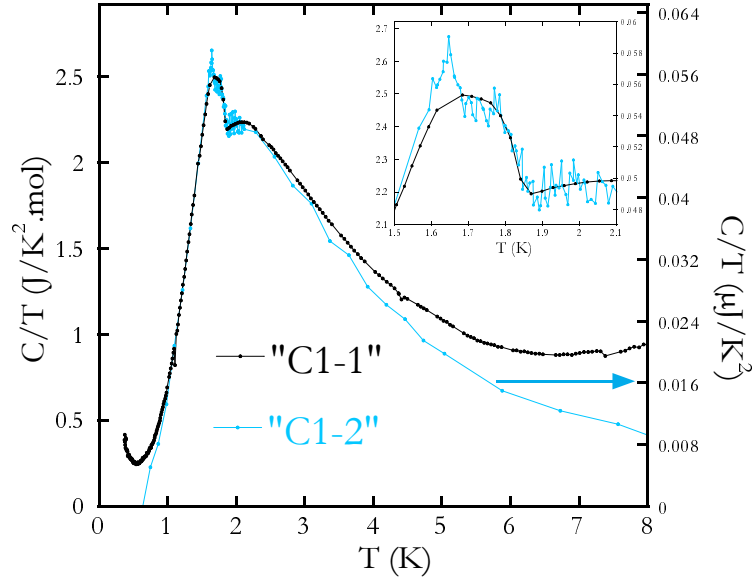
Deux échantillons du lot "C1" présentent deux formes de leurs transitions supraconductrices bien distinctes : l'un a une large et unique transition, l'autre a une double transition bien définie.

Dans le lot "C1", nous avons mesuré  $C$  pour deux échantillons, un agrégat de cube "C1-1" et un petit cube "C1-2". Le résultat est présenté figure VI.7. "C1-1" a une large transition. Il est de qualité médiocre au vu du saut en  $C$  et de la valeur absolue de  $C$ . En revanche, "C1-2" a une double transition relativement étroite : 95 mK à  $T_{c1}$  et 35 mK à  $T_{c2}$ . L'écart entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  est de 190 mK soit une valeur comprise entre celles des meilleurs lots et du lot "L2". Nous ne connaissons pas la valeur absolue de  $C$  de "C1-2". Les sauts à  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  représentent respectivement 11.4% et 9.5% de  $C_{\text{normale}}$  soit un saut total en  $C$  de 27.4% et un rapport  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2}$  de 1.2. L'échantillon "C1-2" est donc de bonne qualité mais de moins bonne qualité que les lots "L1" et "S1". Nous avons déjà vu que le rapport des sauts pouvait changer d'un échantillon à l'autre dans le même lot notamment dans le lot  $n^{\circ}2$ . Ici, c'est la forme de  $C$  elle-même qui change.

*Ainsi, les échantillons sont très différents à l'intérieur d'un même lot si l'on prend la peine de mesurer de tout petits échantillons (côté de 200-300  $\mu\text{m}$ ).*

### VI.1-b Magnetic measurements

Nous avons sondé la double transition par des mesures magnétiques : aimantation  $M$  et susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$ . Des mesures précises utilisant la technique de SQUID sur deux échantillons "S1-1" et "S1-2" ont été effectuées avec Elsa Lhotel et Carley Paulsen. Ces deux échantillons sont extraits de l'agrégat de cubes "S1" qui nous a permis d'établir le diagramme de phase sous champ magnétique. L'un des deux "S1-2" est composé de deux cubes ( $m=1.97\text{ mg}$ ) et a été mesuré en



**FIG. VI.7:** Chaleur spécifique  $C/T$  pour deux échantillons du lot "C1" : un agrégat de cubes "C1-1" et un cube "C1-2" ( $m < 0.1$  mg) dont la valeur absolue de  $C$  est inconnue. "C1-1" n'a qu'une large transition supraconductrice, "C1-2" a un deuxième saut en  $C$  à 1.685 K. Le saut total en  $C$  de "C1-2" représente 27.4% de  $C$  en phase normale, à comparer avec 29% pour le lot "L1".

chaleur spécifique (Cf.figure VI.3). Il présente une belle double transition. La deuxième qui a été complètement caractérisé sera présenté section VI.2. Le premier champ critique  $H_{c1}$  est de l'ordre de 5 mT soit 50 Oe à 0.5 K. Nous avons toujours travaillé avec des champ d'excitation bien plus faibles.

La double transition des lots "L1" et "L2" a également été testée en  $\chi_{ac}$ . Toutefois les conditions étaient moins idéales car les mesures se sont déroulées dans une cellule de pression, notre but premier étant de suivre la double transition sous pression. Nous verrons que les observations sont cependant très claires.

Pour les échantillons "S1-2" et "S1-2", toutes les courbes sont corrigées en prenant en compte le facteur démagnétisant  $N$  lié à la forme de l'échantillon et évalué pour avoir  $\chi' = -\frac{1}{4\pi}$  à basse température, soit 100% d'exclusion du flux magnétique en aimantation en refroidissement à champ nul "ZFC" et en susceptibilité alternative.  $N=3.4$  pour "S1-1".

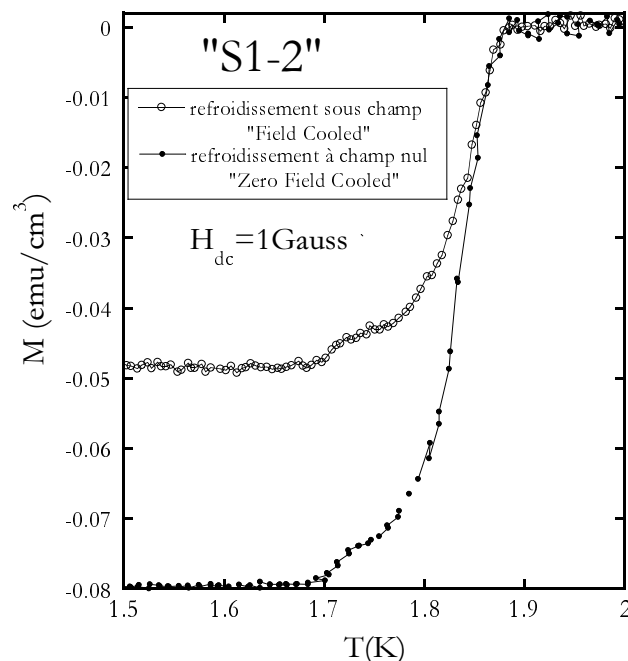
En première approximation :

$$\begin{aligned}\chi'_i &= \frac{\chi'_a}{1 - N \cdot \chi'_a} \\ \chi''_i &= \frac{\chi''_a}{(1 - N \cdot \chi'_a)^2}\end{aligned}\tag{VI.1}$$

$\chi_i$  et  $\chi_a$  sont la susceptibilité rapportée, respectivement, au champ interne et au champ magnétique appliqué.

Sur la figure VI.8, une mesure d'aimantation sur l'échantillon "S1-2" en refroidissement à champ nul ("ZFC") et à champ fixe ("FC") montre une large chute à la transition supraconductrice à  $T_{c1}$  et un effet Meissner d'environ 50%. Nous pouvons aussi voir clairement une marche à  $T_{c2}(C)$ . Pour comparaison, pour  $\text{UPt}_3$ , Vincent et al. rapportent un effet Meissner de seulement 3% [149] attribué à un fort piégeage des vortex.

On peut voir sur la figure VI.9(a) la susceptibilité de l'échantillon "S1-2" mesurée à  $H_{ac} = 0.287$  Oe et 2.11 Hz. La figure VI.9(b) montre la chaleur spécifique de "S1-2" pour comparer les



**FIG. VI.8:** Aimantation de l'échantillon "S1-2" mesurée avec  $H_{dc}=1$  Gauss en refroidissement à champ nul "ZFC" et sous champ "FC".  $M$  a été normalisée à  $-1/4\pi$  à basse température en "ZFC" en prenant en compte le facteur démagnétisant  $N$ . L'effet Meissner est de 55%. Une marche à  $T_{c2}(C)$  est visible.

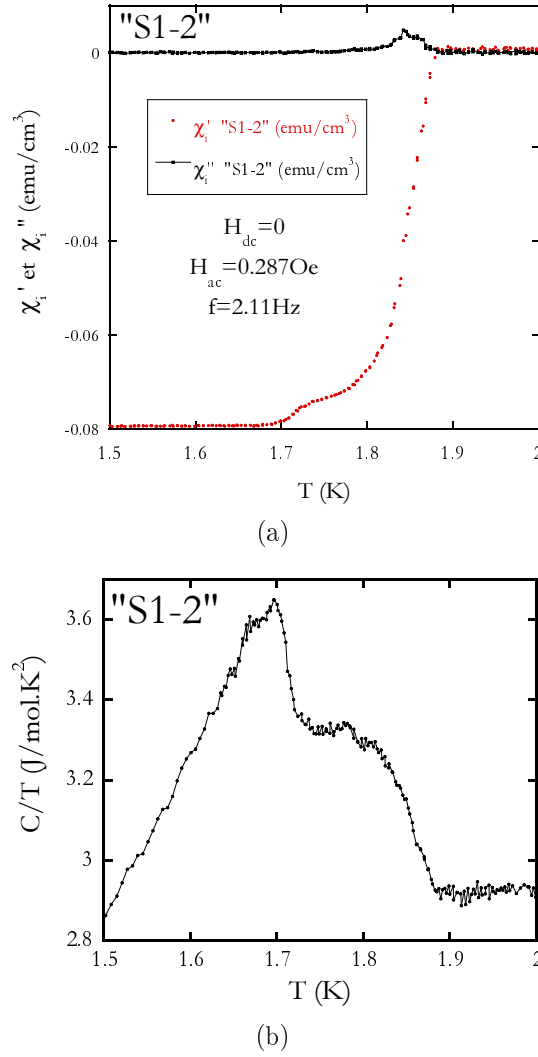
températures de transition supraconductrice avec les marches dans  $\chi_{ac}$ . Il apparaît que la transition supraconductrice en susceptibilité est large, englobant la double transition en chaleur spécifique. Le diamagnétisme n'est pas parfait à  $T_{c1}$  contrairement à ce qui est attendu pour une double transition supraconductrice intrinsèque dans de bons cristaux. Plus précisément, deux marches en  $\chi'_i$  correspondent à  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ .

*Ces observations nous font douter de la nature intrinsèque de la double transition. Car même si un volume important des échantillons transite bien à  $T_{c1}$  (près de 50% d'après l'effet Meissner à  $T_{c1}$ ), le diamagnétisme n'est pas parfait à  $T_{c1}$  : à  $T_{c2}$  un volume supplémentaire de l'échantillon transite.*

Ces observations se généralisent aux autres lots ayant une double transition (seul le lot "L3" n'a pas été testé). Les résultats des mesures de  $\chi_{ac}$  en cellule de pression (mais à pression nulle) pour les lots "L1" et "L2" sont exposés figures VI.10(a) et VI.10(b). Une dérive avec la température est visible surtout pour le lot "L1", mais nous pouvons distinguer deux marches dans la susceptibilité qui correspondent à chaque fois aux deux transitions. Ces deux lots ont donc aussi une supraconductivité inhomogène. Cette mesure donne également un bon argument pour dire que la transition à plus basse température du lot "L2" correspond bien à  $T_{c2}$  décalé vers les basses températures.

On remarque que pour le lot "L2", le pic en  $\chi''_i$  ne se manifeste qu'à  $T_{c2}$  alors que pour "S1-2" il apparaissait dès  $T_{c1}$ . La percolation n'a donc lieu qu'à  $T_{c2}$  pour le lot "L2". Dans le cas homogène, i.e. lorsque les deux phases qui transitent à  $T_{c1}$  et à  $T_{c2}$  sont distribuées de façon homogène dans l'échantillon, le seuil de percolation est de 24.3%. Il est possible que ce seuil ne soit pas atteint dans ce lot. Nous n'avons pas mesuré la chaleur spécifique de l'échantillon mesuré en  $\chi_{ac}$ . Mais celle de certains échantillons du même lot montre un saut à la première transition supraconductrice de moins de 7% de  $C(T_{c1})$ . Si on considère que le saut total devrait être d'environ 28% (la meilleure valeur obtenue), 25% de ces échantillons seulement transitent à  $T_{c1}$  soit une valeur proche du seuil

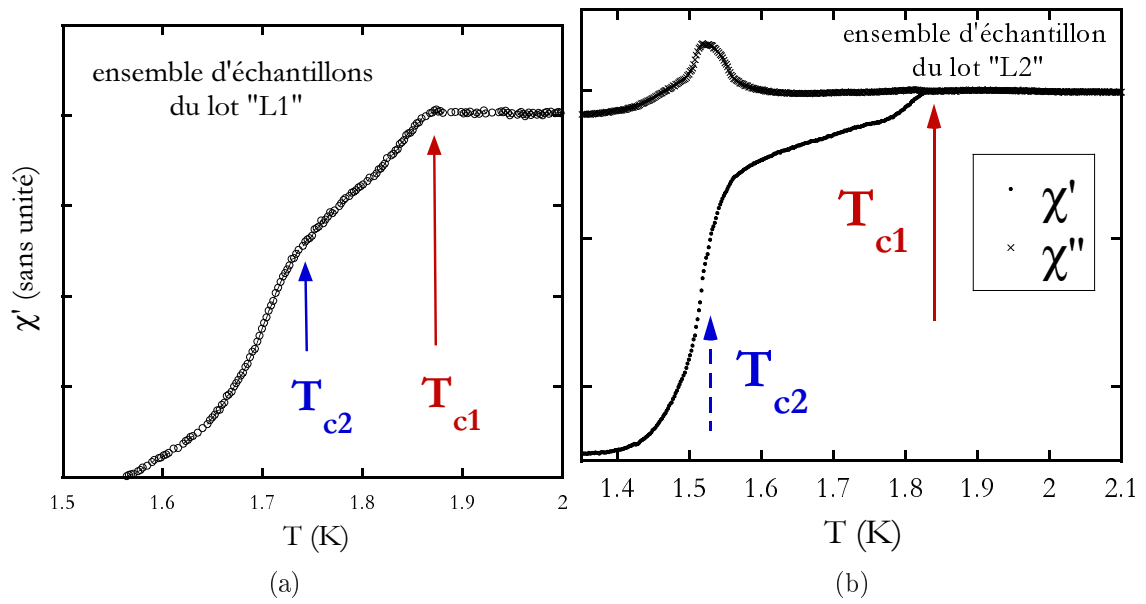




**FIG. VI.9:** (a) : Partie réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  de l'échantillon "S1-2", qui montre une double transition étroite. La diamagnétisme n'est parfait qu'en dessous de  $T_{c2}$ . Une marche apparaît à  $T_{c2}$ . (b) : Chaleur spécifique de "S1-2". La correspondance en température entre les sauts en  $C$  et les chutes en  $\chi_{ac}$  est très claire.

de percolation.

En suivant l'exemple d' $\text{UPt}_3$ , nous pouvons envisager d'améliorer encore la qualité des échantillons pour obtenir une transition étroite en susceptibilité dès  $T_{c1}$ . On note tout de même une différence profonde entre les deux cas : pour  $\text{UPt}_3$  l'observation de deux marches en  $\chi_{ac}$  était inhérente à celle d'une double transition élargie.



**FIG. VI.10:** (a) : Susceptibilité alternative d'un ensemble d'échantillons du lot "L1" mesurée en cellule de pression chargée à l'argon mais à pression nulle. Cf commentaires VI.10(b) (b) : Susceptibilité alternative d'un ensemble d'échantillons du lot "L2" mesurée en cellule de pression non chargée. Les flèches indiquent les transitions en  $C$ . De la même façon que pour le lot "S1", des marches en  $\chi_{ac}$  correspondent aux sauts en  $C$ .

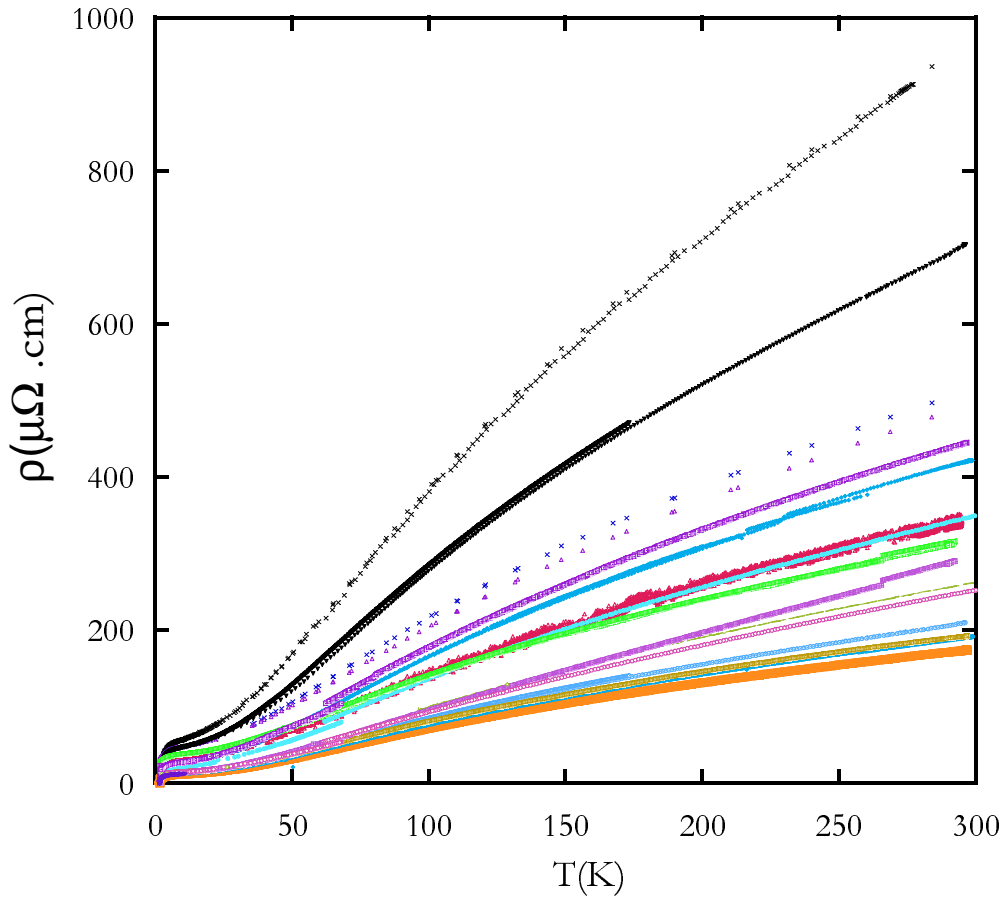
### VI.1-c Resistivity

Nous avons mesuré la résistivité  $\rho$  d'une vingtaine d'échantillons. Une vue d'ensemble est donnée par la figure VI.11.

#### Dispersion dans la valeur absolue de la résistivité :

Une distribution très large de valeurs est visible (déjà rapporté par Ho et al. [60]), jusqu'à un facteur 5 de différence de  $170 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à  $950 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 300 K. Mais pour tous les échantillons, la valeur à 300 K se normalise avec la pente de  $\rho$  à haute température (terme phononique à haute température (Cf. [2] p 54), ici pris entre 200 K et 300 K) en utilisant l'équation VI.2 et en choisissant comme référence l'échantillon avec la résistivité la plus faible. La différence de valeur absolue semble donc due à la présence de microcracks ou/et à une erreur de mesure du facteur de forme  $S/l$ , d'autant plus que les échantillons présentent des creux internes.

$$\text{à haute température : } \rho = \rho_0 + \alpha \cdot T, \quad \rho_{\text{mes}} = a \cdot \rho_{\text{réelle}}, \quad \frac{d\rho_{\text{mes}}}{dT} = \alpha \cdot a \quad (\text{VI.2})$$

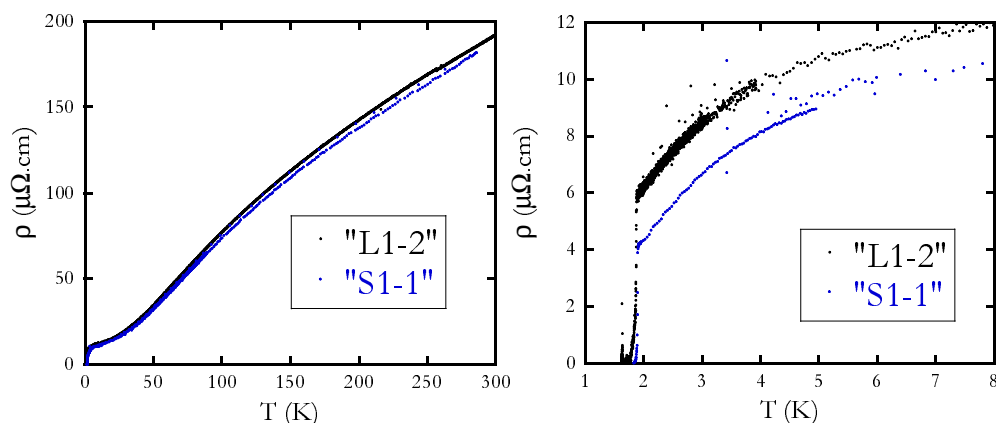


**FIG. VI.11:** Valeurs absolues de résistivité de plusieurs échantillons. Une large distribution de valeur est visible. En normalisant toutes les courbes par leurs pentes à haute température, les courbes se superposent.

### Remarques générales :

Sur la figure VI.12, les résistivités pour deux échantillons de lots différents "S1-1" et "L1-2" sont normalisées par la procédure ci-dessus. La résistivité a un comportement métallique typique avec une courbure négative à haute température, rappelons qu'aucun effet Kondo n'est observable. La chute de la résistivité en dessous de 8 K a été imputée par Frederick et al. [42] au dépeuplement thermique du premier niveau excité de l'atome de Pr. Ils ont interpolé  $\rho$  dans un schéma de niveaux de champ cristallin  $\Gamma_3 - \Gamma_5$  en symétrie  $O_h$  en prenant en compte les effets dus à la diffusion inélastique quadrupolaire ("Aspherical Coulomb Scattering") et à l'échange magnétique ("magnetic exchange"). Lorsque la température diminue, la diffusion par les atomes de Pr dans l'état excité décroît. Ils notent aussi qu'à champ nul, l'interpolation en schéma  $\Gamma_1 - \Gamma_5$  est aussi possible. On peut appréhender ici la difficulté à définir un terme de résistivité résiduelle  $\rho_0$ . La contribution à  $\rho$  des niveaux de champ cristallin est en effet non négligeable (de l'ordre de 30% à 2 K) et rend difficile une extrapolation à  $T \rightarrow 0$ . Pour donner un ordre de grandeur : avec une résistivité de  $3.7 \mu\Omega.cm$  à 2 K, ils obtiennent un  $\rho_0$  de  $\sim 1.5 \mu\Omega.cm$  passant d'un  $RRR$  de 40 à 100.

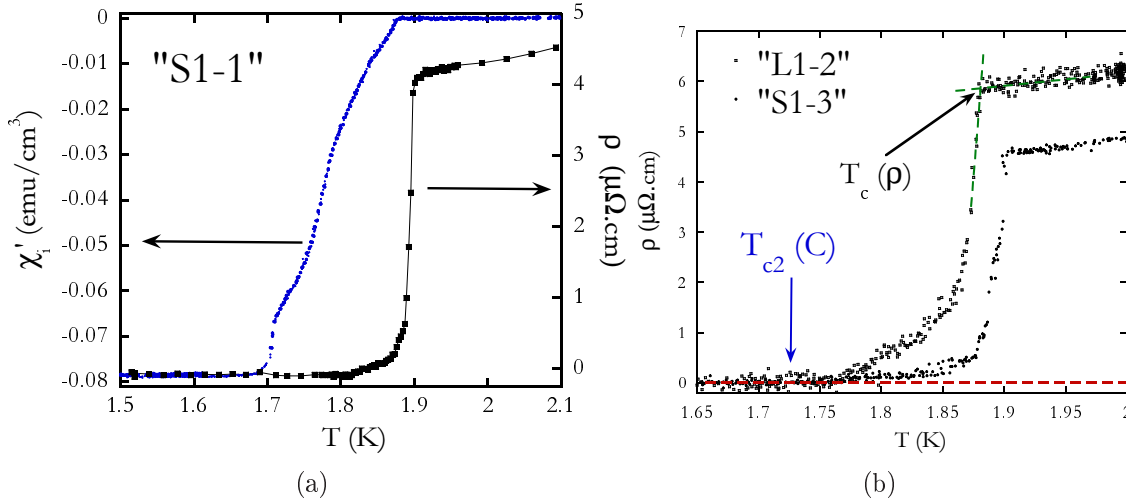
Après normalisation, la résistivité à 2 K se situe entre  $4.4$  et  $10 \mu\Omega.cm$  pour tous les lots avec une double transition en  $C$  et de  $12$  à  $28 \mu\Omega.cm$  pour les lots fournis par P. Canfield appelés "C".



**FIG. VI.12:** Résistivité normalisée avec la partie phononique à haute température (Cf. texte) pour deux échantillons de lot différent, "S1-1" et "L1-2". La procédure de normalisation fonctionne, attribuant les écarts de valeurs absolues de  $\rho$  à des problèmes de facteur de forme ou de micro-cracks. A droite, la chute de  $\rho$  en dessous de 5 K est attribuée à la diminution thermique de diffusion des électrons par les atomes de Pr dans l'état  $\Gamma_4^{(2)}$  en symétrie  $T_h$ .

### Transition supraconductrice en $\rho$ :

Focalisons-nous maintenant sur la transition supraconductrice. Le début de la transition en  $\rho$  coïncide avec  $T_{c1}$  (Cf. figure VI.17). La largeur en résistivité n'est pas un critère de qualité. Par exemple pour "S1-1", la résistivité est nulle avant  $T_{c2}$  alors que nous avons vu qu'en  $\chi$  la transition est large (Cf. figure VI.13(a)). Parfois, une marche coïncidant avec  $T_{c2}$  apparaît en  $\rho$  : par exemple pour les échantillons "S1-3" et "L1-2" (Cf. figure VI.13(b)). Ces observations viennent confirmer celles en  $\chi$ , à savoir que la supraconductivité n'est pas complète à  $T_{c1}$ . Nous avons même pu utiliser cette "marche" pour suivre la deuxième transition sous champ magnétique.



**FIG. VI.13:** (a) : Comparaison de  $\rho$  et  $\chi_{ac}$  pour le même échantillon "S1-1". La résistivité chute à zéro bien avant le diamagnétisme complet. La largeur en résistivité n'est pas un bon critère de qualité des échantillons. (b) : Résistivité pour deux échantillons, l'un de  $RRR$  38.5 extrait de l'aggrégat de cubes mesuré en  $C$  sous champ magnétique "S1-3", l'autre de  $RRR$  31 est un cube de  $400\mu\text{m}$  de côté, "L1-2". Les deux ont vraisemblablement une double transition en  $C$ . La résistivité chute à zéro seulement vers  $T_{c2}$ , la supraconductivité est inhomogène même dans ces bons échantillons.

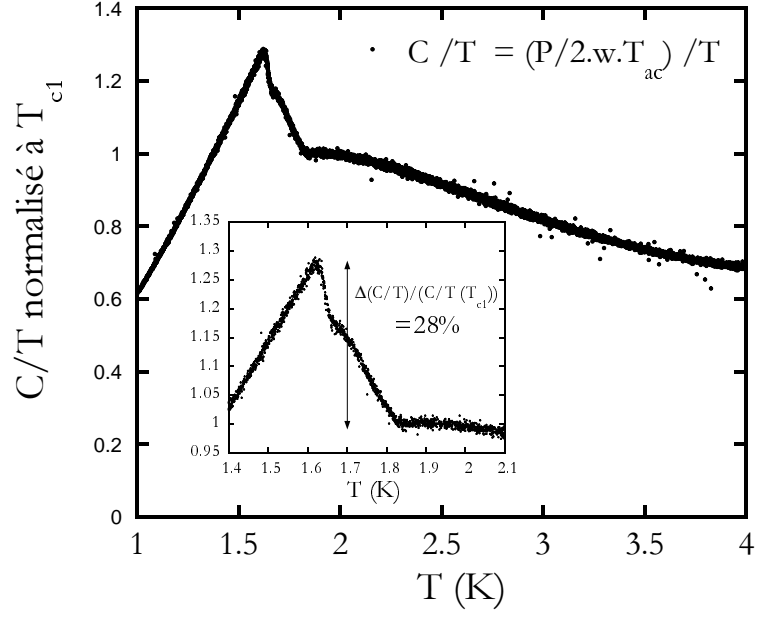
*RRR* :

Le mesure de  $\rho$  nous fournit un critère de qualité des échantillons avec le rapport de résistivité résiduelle  $RRR$ . Le  $RRR$  est ici défini comme  $\rho(300K)/\rho(2K)$ . Il est courant de penser que plus le  $RRR$  est grand, meilleur est l'échantillon. Notons cependant qu'il faut être vigilant. La discussion est ici délicate car beaucoup d'effets rentrent en jeu. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, des lacunes en Terre Rare sont potentiellement présentes dans nos échantillons avec des effets multiples : diminution du nombre de centres diffuseurs par "rattling", diminution du nombre de porteurs, apparition de contrainte, etc ... Le fait que  $\rho$  varie encore beaucoup pour  $T < 2K$  de manière irreproductible, associé à la dispersion non expliquée de  $\rho(300K)$  fait que le  $RRR$  que nous utilisons n'est pas uniquement une caractérisation du désordre. Actuellement, aucune publication ne rapporte une étude des effets des lacunes sur  $\rho$  à basse température dans les skutterudites remplies.

## VI.2 Complete characterization of a sample with a double transition

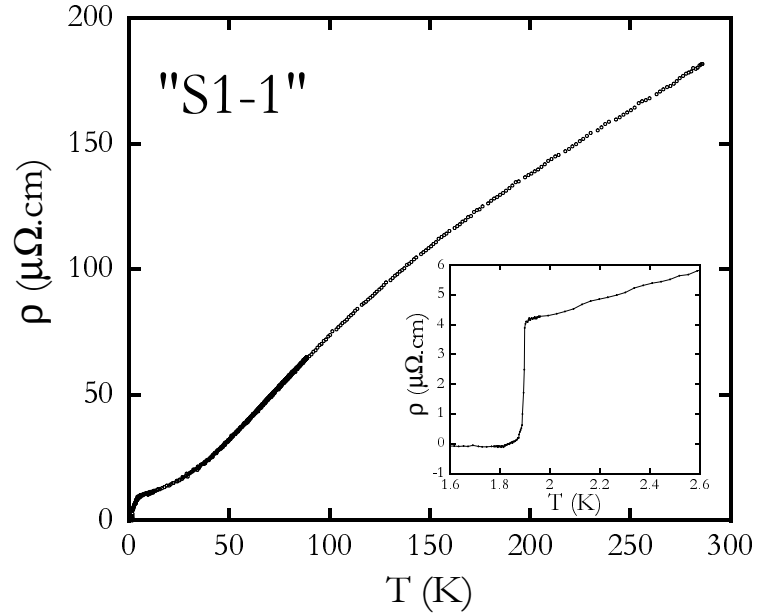
Nous avons complètement caractérisé un échantillon ayant une double transition en mesurant sa chaleur spécifique, sa résistivité et sa susceptibilité alternative. Il s'appelle "S1-1", il provient du lot "S1" et pèse  $m \simeq 0.19$  mg. Sa chaleur spécifique a été mesurée par une technique alternative à pression ambiante (Cf. paragraphe IV.2-d.2).

La figure VI.14 montre sa chaleur spécifique  $C/T$  normalisée à sa valeur à  $T_{c1}$ . Une double transition apparaît clairement bien que la transition à  $T_{c1}$  soit plus large que dans l'échantillon "S1-2" (Cf. figure VI.3). Pour obtenir les  $T_c$ , nous avons effectué une étude en fonction de la puissance de chauffage  $P$  et nous obtenons :  $T_{c1} = 1.85 \pm 0.01$  K et  $T_{c2} = 1.69$  K soit un écart d'environ 160 mK. Les largeurs de transition sont :  $\Delta(T_{c1}) = 100$  mK et  $\Delta(T_{c2}) = 25$  mK.



**FIG. VI.14:** *chaleur spécifique mesurée par une technique ac et normalisée à sa valeur à  $T_{c1}$ . La double transition est présente. On obtient :  $T_{c1}=1.85\pm0.01$  K et  $T_{c2}=1.69$  K et un saut total de 28% de la valeur à  $T_{c1}$  attestant d'une haute qualité de l'échantillon.*

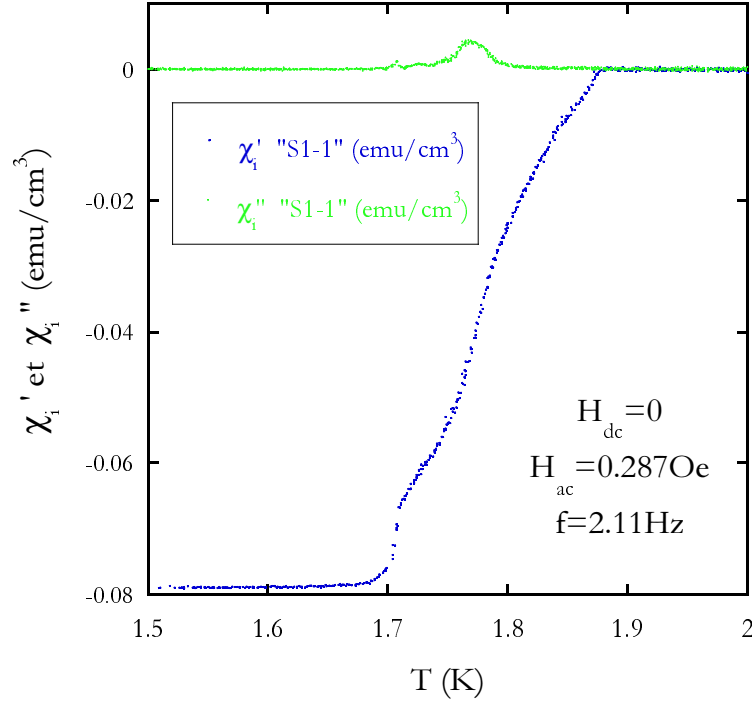
Le saut en chaleur spécifique  $\frac{\Delta(C/T)}{C/T(T_{c1})}$  est supérieur à 28% (nous n'avons pas soustrait  $C$  du porte-échantillon). L'échantillon est donc de bonne qualité puisque que c'est une des meilleures valeurs que nous ayons obtenues. Le rapport des sauts  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2}$  vaut 1.55.



**FIG. VI.15:** *Résistivité de l'échantillon "S1-1" qui a une double transition en  $C$ . Son  $RRR$  est de 43.*

Sa résistivité présentée figure VI.15 fournit un  $RRR$  égal à 43, soit le plus grand de tous les

$RRR$  mesurés.



**FIG. VI.16:** Susceptibilité alternative  $\chi_{i_{ac}}$  de l'échantillon "S1-1" qui a une double transition en  $C$  mesurée à  $H_{dc} = 0$ ,  $H_{ac} = 0.287$  Oe et  $f = 2.11$  Hz. Le diamagnétisme n'est pas parfait à  $T_{c1}(C)$  et une marche apparaît à  $T_{c2}(C)$ . La supraconductivité n'est pas homogène, même dans cet échantillon de bonne qualité.

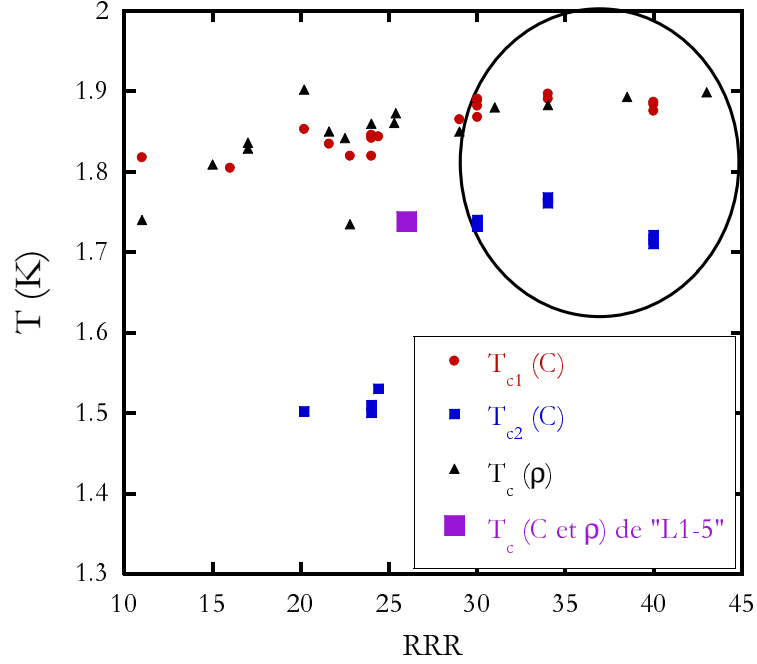
La susceptibilité a été mesurée dans les mêmes conditions que pour l'échantillon "S1-2" (Cf. section VI.1-b) et également normalisée à basse température avec la relation 9 en prenant  $N=5.4$ . Elle montre comme pour "S1-2" une large transition couvrant les deux transitions en chaleur spécifique (Cf. figure VI.16). Ainsi, même dans cet échantillon de très bonne qualité, la supraconductivité n'est pas complète à  $T_{c1}$ .

### VI.3 Characterization : summary

Notons d'abord une difficulté importante : la forme et la taille des échantillons compliquent les caractérisations. En effet, il est souvent délicat de mesurer la résistivité *et* la chaleur spécifique sur un même échantillon. Comme une distribution de  $RRR$  et de chaleur spécifique (apparition de la double transition et rapport des deux sauts) importante dans les lots existe, il serait osé de conclure avec une mesure de  $\rho$  sur un échantillon et une mesure de  $C$  sur un autre du même lot. Nous pouvons seulement dégager des tendances générales et analyser précisément les échantillons caractérisés complètement comme "S1-2", "S1-1".

#### Qualité générale des échantillons :

Sur la figure VI.17, on peut voir que la double transition apparaît dans les échantillons avec le meilleur  $RRR$  et tous les échantillons avec une double transition bien dessinée (dans le cercle) sont ceux avec les  $RRR$  les plus grands. Nous pensons pouvoir affirmer que tous les échantillons



**FIG. VI.17:** Températures de transition supraconductrice extraites des mesures de  $\rho$  (critère : amorce de la chute) et de  $C$  (critère : Cf. figure VI.4(b)) en fonction du  $RRR$  entre 300 K et 2 K. Le cercle entoure tous les échantillons à double transition étroite. Au meilleur  $RRR$  correspond l'apparition d'une double transition bien dessinée. Le carré violet indique l'échantillon à une transition étroite, "L1-5".

avec une large transition unique sont de moins bonne qualité que ceux avec une double transition étroite. Ce point est crucial car beaucoup de mesures ont été faites sur des échantillons avec une large transition et nous pensons qu'ils ont une distribution large de  $T_c$ .  $T_{c1}$  dépend peu du  $RRR$ , une baisse de seulement 6% pour un  $RRR$  qui chute d'un facteur 3. En ce qui concerne  $T_{c2}$ , il semble qu'il soit plus fragile à la qualité : il est affaibli de 1.72 K à 1.53 K dans le lot "L2" qui a un  $RRR$  plus petit et à 1.685 K pour "C1-2".

Plus grand est le  $RRR$ , plus grand est le saut total en  $C$  (Cf. figure VI.18(b)) et plus grande est la chaleur spécifique (Cf. figure VI.18(a)). La valeur absolue de  $C$  peut donc donner une information sur la qualité des échantillons.

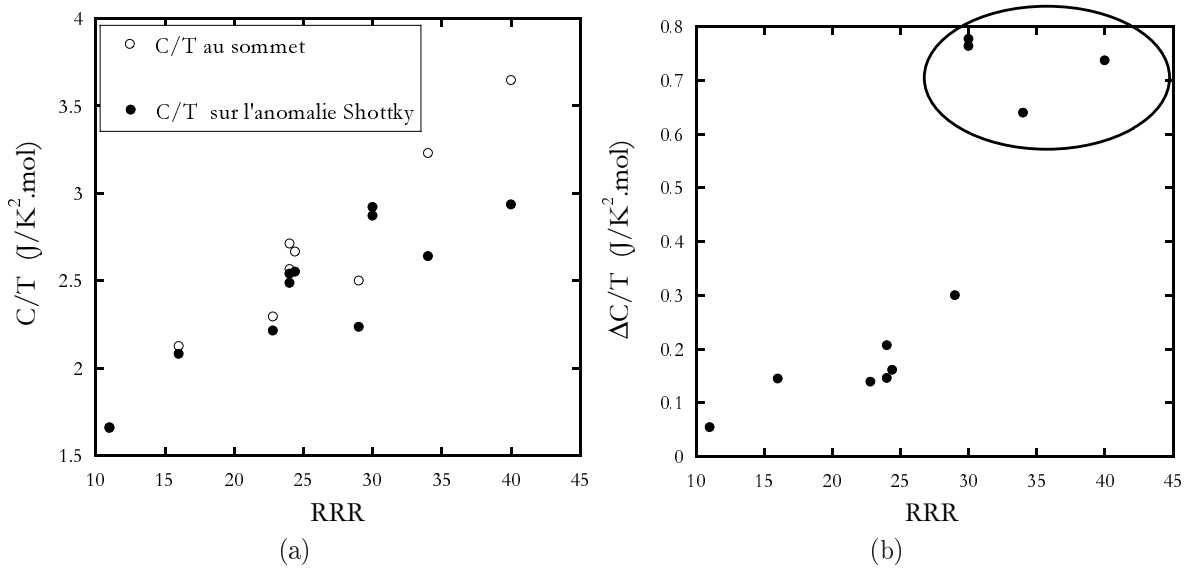
En revanche, même si une tendance générale se dégage entre les  $T_c$ , le  $RRR$  et  $C$ , ce n'est pas systématique : le lot "L3", par exemple, a le meilleur  $T_{c2}$  et le saut en  $C$  à  $T_{c1}$  le plus large mais pas le meilleur  $RRR$ , un  $T_{c1}$  qui ne se démarque pas et surtout une chaleur spécifique au maximum de l'anomalie Schottky et un  $\Delta C$  réduit de respectivement 10% et 20% par rapport aux échantillons des lots "L1" et "S1". Difficile donc de conclure sur la qualité de ce lot.

### Double transition :

Quant à la double transition, nous avons vu qu'elle apparaît dans les échantillons avec les meilleurs  $RRR$ , les meilleurs  $T_c$  et les plus grands sauts en  $C$ ,  $\Delta C$ . Reprenons les premiers arguments qui ont été concluants pour  $UPt_3$  :

- les deux transitions peuvent être étroites de l'ordre de 50 mK à  $T_{c2}$  et 20 mK à  $T_{c1}$
- l'écart entre les transitions pour les lots de bonne qualité est stable (Cf. figure VI.19), 130 mK pour le lot "L3", 150 mK pour le lot "L1", 130 mK pour le lot "S1" soit un écart au maximum





**FIG. VI.18:** (a) : Chaleur spécifique  $C/T$  au maximum de l'anomalie Schottky et au maximum du saut de la transition supraconductrice en fonction du  $RRR$ . Une tendance se dégage : plus le  $RRR$  est grand, plus la  $C$  est grande (b) : Hauteur totale du saut supraconducteur en  $C$  en fonction du  $RRR$ . Le cercle indique les échantillons à double transition étroite. Tous les échantillons hors du cercle ont une large transition, ils sont clairement de moins bonne qualité que les échantillons à double transition, même si la double transition est extrinsèque.

de 2% de  $T_c$ . Cependant, un écart de plus de 300 mK est mesuré dans le lot "L2" et de 190 mK pour un petit cube "C1-2".

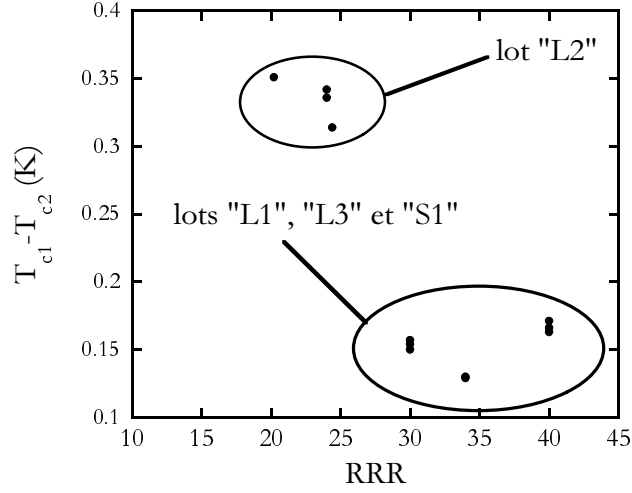
- même pour nos meilleurs échantillons à double transition, le diamagnétisme n'est pas parfait à  $T_{c1}$ , la supraconductivité n'est pas complète dès  $T_{c1}$ . Deux marches coïncidant avec les deux  $T_c$  en  $C$  sont visibles dans la susceptibilité.
- le rapport des sauts en  $C$  varie d'un lot à l'autre et d'un échantillon à l'autre dans le même lot.
- comme nous allons le voir tout de suite, ci-dessous, nous avons trouvé plusieurs échantillons avec une unique transition étroite (bien moins large que la double transition).

## VI.4 Samples with a single superconducting transition

L'un des arguments en faveur d'une double transition intrinsèque pour  $\text{UPt}_3$  est qu'aucun échantillon n'a une transition unique étroite. Ici, nous montrons que ce n'est pas le cas pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . En effet, deux tout petits échantillons bruts du lot "L1", à savoir "L1-5" et "L1-7" ne présentent qu'une transition en chaleur spécifique. Nous avons caractérisé complètement le meilleur des deux. En ponçant un échantillon du lot "L1", la transition à  $T_{c1}$  a vraisemblablement disparu.

### VI.4-a Complete characterization of a sample with a single transition

Les échantillons "L1-5" et "L1-7" sont bruts, i.e. nous ne les avons pas poncés. Leurs facettes sont brillantes et très bien développées. Les facettes de la plaquette "L1-5" sont complètement formées (contrairement par exemple aux agrégats de cubes IV.4(b) et IV.4(c)), il a la forme d'un parallélépipède de  $40 \times 150 \times 180 \mu\text{m}^3$ .



**FIG. VI.19:** *Ecart entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  en fonction du RRR. Pour les meilleurs échantillons, l'écart est pratiquement constant à 2% près.*

### Chaleur spécifique :

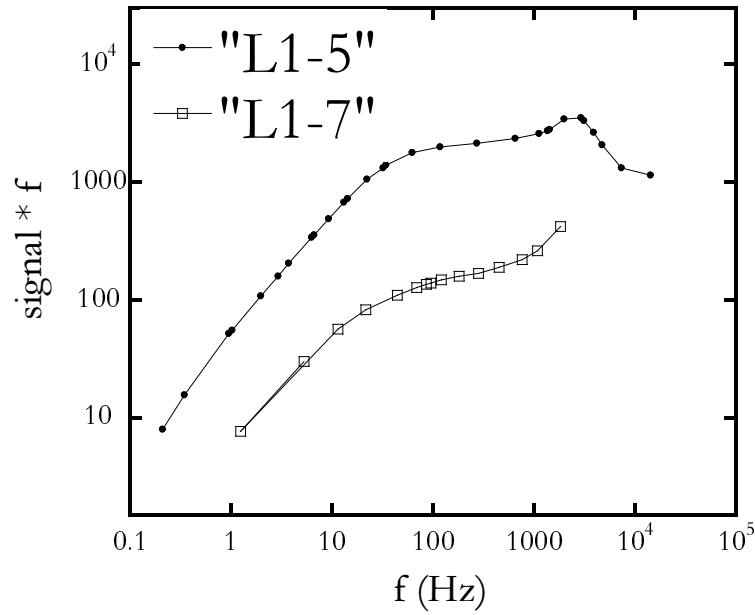
Ils ont tous deux été mesurés dans une cellule de pression à enclumes diamant non chargée (donc à pression ambiante) par calorimétrie alternative, "L1-5" en cryostat  $^3\text{He}$  et "L1-7" en cryostat  $^4\text{He}$ . Le thermocouple a été soudé par micro-arc. La technique de mesure complète est décrite section IV.2-d.1. La figure VI.20 montre la caractérisation en fréquence du signal du thermocouple pour les deux échantillons. L'annexe 1 explique l'allure de cette courbe, notamment la remontée au-dessus de 800 Hz. La chute au-dessus de 2500 Hz est due à la coupure du transformateur. La fréquence de coupure basse est de 40 Hz et de 26 Hz pour "L1-5" et "L1-7" respectivement. Nous savons que la fréquence de travail doit être choisie sur le plateau de la caractéristique. Nous avons utilisé 61.71 Hz pour "L1-7" et 61.11 Hz pour "L1-5". Les oscillations de température  $T_{ac}$  près de la transition sont de l'ordre de 3 mK pour "L1-7" et de 2 mK pour toutes les mesures sur "L1-5" présentées ici. La soustraction par la procédure IV.8 des mesures à basses fréquences (5.2 Hz pour "L1-7" et 1.77 Hz pour "L1-5") ont permis d'extraire la chaleur spécifique. Le résultat est présenté sur les figures VI.21(a) et VI.21(b) dont l'insert est un zoom sur la transition mesurée lentement à 0.1 K/h. Il est très clair que ces échantillons n'ont qu'une seule transition.

Nous avons déterminé leurs températures de transition  $T_c$  par la méthode décrite section IV.2-d.3, i.e. en faisant varier la puissance d'excitation thermique et en extrapolant à  $P = 0$  (Cf. figures VI.22(b) et VI.22(a)).  $T_c$  de "L1-7" est de 1.68 K et pour "L1-5" de 1.732 K. Ces températures correspondent vraisemblablement à  $T_{c2}$  de la double transition. Il serait étonnant que dans ces échantillons  $T_{c1}$  ait diminué suffisamment pour être de l'ordre de  $T_{c2}$  alors que tous les échantillons étudiés montrent un  $T_{c1}$  très stable et toujours supérieur à 1.8 K (Cf. figure VI.17). Les transitions sont très étroites en  $C$  de l'ordre de 15 mK. La calorimétrie alternative en cellule de pression ne fournit pas une valeur absolue de  $C$ . Mais nous avons vu dans l'annexe 1 qu'une estimation semi-quantitative du saut  $\Delta C/C$  peut être extraite et nous avons montré que pour les deux modèles étudiés, la valeur obtenue est une limite inférieure de la réalité. Toujours en soustrayant une mesure à basse fréquence à la mesure à la fréquence de travail, nous obtenons :

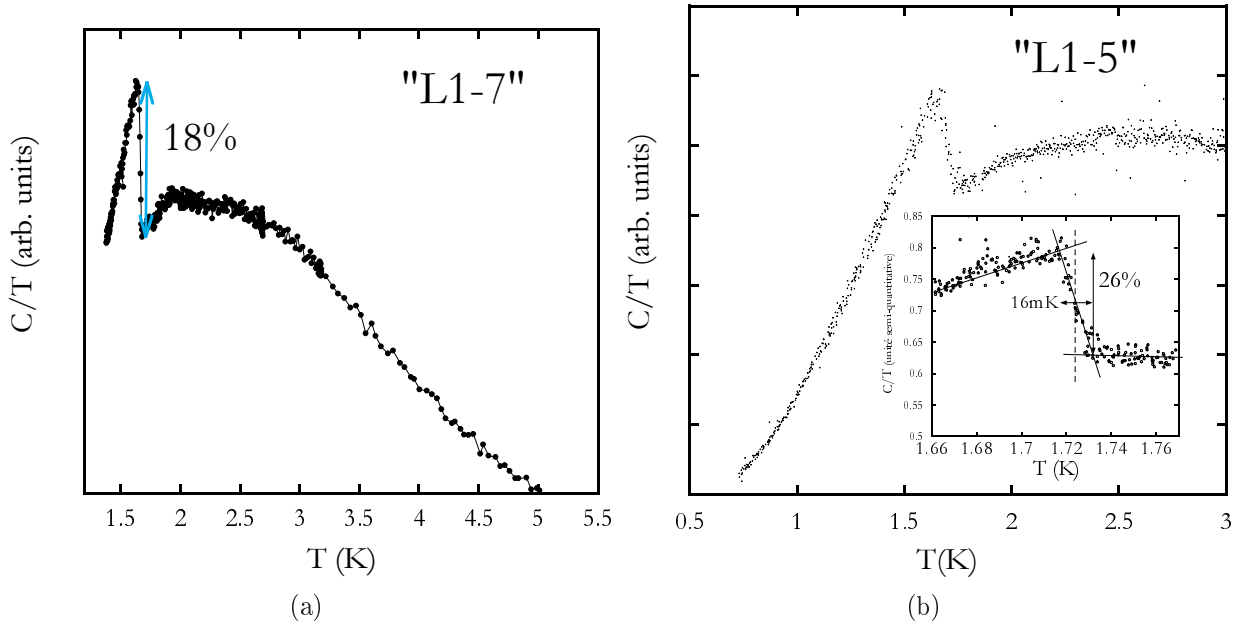
$$\Delta(C/T)/(C/T_c) = 18\% \text{ pour "L1-7"}$$

$$\Delta(C/T)/(C/T_c) = 26\% \text{ pour "L1-5"}$$

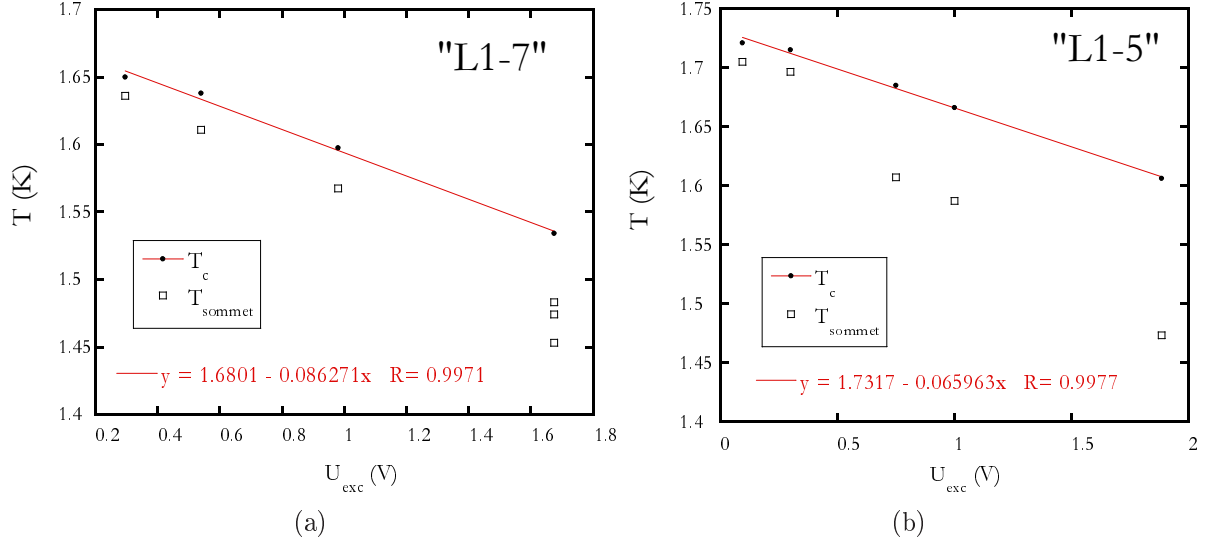
Nous avons aussi mesuré  $C$  de "L1-5" au P.P.M.S. Le résultat est présenté figure VI.23. La me-



**FIG. VI.20:** Caractérisation en fréquence des mesures de calorimétrie alternative à pression ambiante pour les deux échantillons ayant une transition étroite. Les fréquences de travail sont choisies au début du plateau en fréquence.



**FIG. VI.21:** (a) : Chaleur spécifique semi-quantitative de "L1-7" obtenue en soustrayant une mesure à très basse fréquence. Cet échantillon n'a qu'une transition étroite de hauteur  $\frac{\Delta(C/T)}{C/T(T_c)} = 18\%$  (b) : Chaleur spécifique semi-quantitative de "L1-5" obtenue en soustrayant une mesure à très basse fréquence. La transition supraconductrice est unique et très étroite (17 mK). La hauteur  $\frac{\Delta(C/T)}{C/T(T_c)} = 26\%$  atteste de la bonne qualité de l'échantillon.



**FIG. VI.22:** (a) : Températures de transition (amorce et sommet) pour "L1-7".  $T_c = 1.680 \text{ K} \simeq T_{c2}$  (b) : Températures de transition (amorce et sommet) pour "L1-5".  $T_c = 1.732 \text{ K} \simeq T_{c2}$ .  $T_c$  et la hauteur du saut en  $C$  normalisée à  $C(T_c)$  sont plus grands que ceux de "L1-7". Cet échantillon est de meilleure qualité que "L1-7".

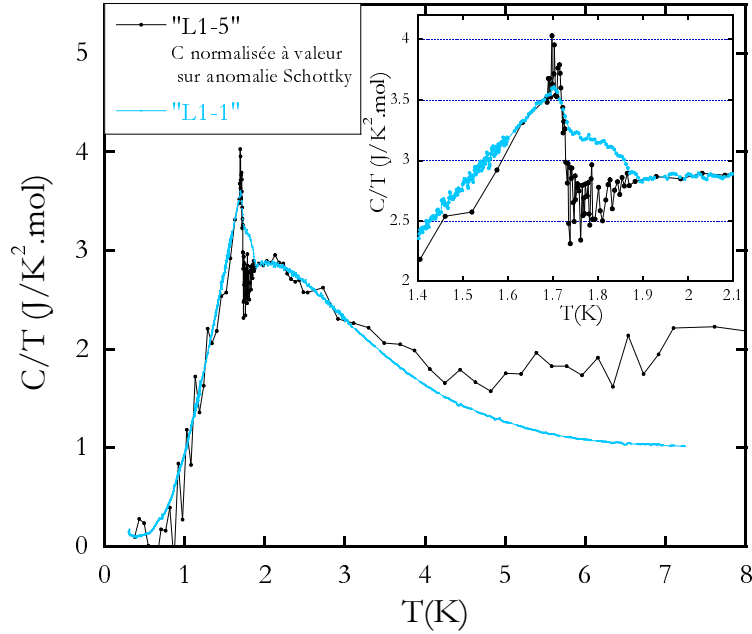
sure est bruitée et non quantitative à cause de la petitesse de l'échantillon. Nous avons normalisé  $C$  de "L1-5" sur  $C$  de "L1-1" à 2 K. La température de transition supraconductrice est la même que celle mesurée par la méthode de chaleur spécifique alternative. Une estimation du saut nous donne une fourchette située entre 29% et 55% pour  $\Delta(C/T)/(C/T)(T_c)$ . Cette valeur est à comparer avec  $\Delta(C/T)/(C/T)_{normale}(T_{c2})$  des échantillons ayant une double transition comme "L1-1". Pour évaluer  $C/T(T_{c2})$  de "L1-1", nous utilisons une mesure de  $C$  avec le P.P.M.S. sous champ magnétique à  $H = 0.5 \text{ T}$ . La valeur de  $C$  en phase normale est la même qu'à champ nul et la transition supraconductrice n'apparaît qu'à  $\sim 1.6 \text{ K}$ . Nous mesurons alors  $C/T(T_{c2}) = 2.783 \text{ J/mol.K}^2$  et un saut total  $\Delta(C/T)/(C/T)(T_{c2}) = 29.9 \pm 1.4\%$ .

Ainsi, le saut en chaleur spécifique de l'échantillon "L1-5" est au moins équivalent à la somme des deux sauts en  $C$  pour les meilleurs échantillons à double transition. La condensation des paires de Cooper est donc complète à  $T_c$  pour "L1-5".

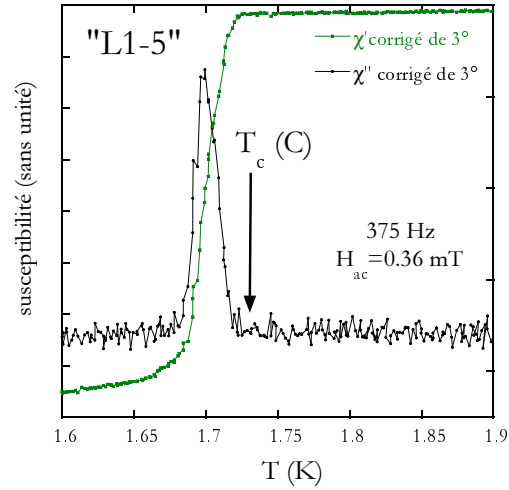
### Susceptibilité :

Afin de vérifier qu'aucune marque de supraconductivité n'apparaissait à  $T_{c1}$ , nous avons mesuré la susceptibilité  $\chi$  de "L1-5". Nous nous sommes focalisés sur "L1-5" car son  $T_c$  et  $\Delta C/C$  sont plus grands, sa qualité est donc meilleure. Pour cela, nous avons construit un petit susceptomètre décrit section IV.3-b. L'échantillon était collé à la laque d'argent sur un fil de cuivre de  $200 \mu\text{m}$  de diamètre, lui-même collé à la laque d'argent sur une plaque de cuivre thermalisée à la canne de mesure. Avec ce montage, des effets de peau dans le fil de thermalisation sont très probables mais nous avons privilégié la connaissance de la température de l'échantillon à la qualité du signal. Les fréquences de mesure se situent entre 80 Hz et 400 Hz.

Les observations sont très claires sur la figure VI.24 : aucun signe de diamagnétisme n'apparaît au-dessus de  $T_c$  et à  $T_c$ . Grâce au très bon facteur de remplissage du susceptomètre, nous pouvons voir très clairement la transition. La transition en  $\chi$  est très étroite et l'accord entre les températures de transition supraconductrice en  $C$  et en  $\chi$  est très bon.



**FIG. VI.23:** Chaleur spécifique de "L1-5" mesurée au PPMS comparée à celle d'un agrégat de cubes du même lot.  $C$  de "L1-5" est ajustée sur l'anomalie Schottky de l'agrégat de cubes. Au-dessus de 2 K,  $C$  représente moins de 50% de l'addenda (d'où le bruit et la remontée à  $T \geq 3$  K). Le saut est comparable à la somme des deux sauts de l'agrégat. Le bruit nous empêche d'évaluer lequel de ces deux échantillons a le saut en  $C$  le plus grand.

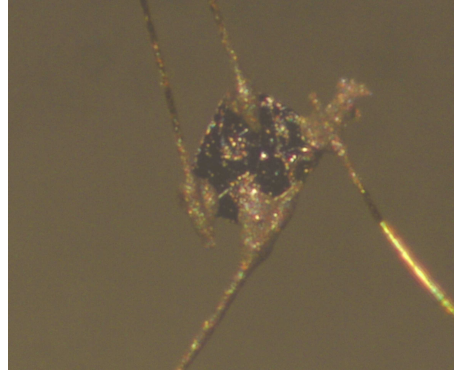


**FIG. VI.24:** Zoom sur la transition supraconductrice des parties réelle et imaginaire de la  $\chi_{ac}$  de "L1-5" du lot "L1" mesurée à 375 Hz et avec  $H_{ac} = 0.36$  mT. Le diamagnétisme correspond à  $T_c(C)$ , la transition est étroite également en  $\chi_{ac}$ .

### Diffraction de rayons X et résistivité :

Afin de caractériser la qualité de "L1-5", nous avons tout d'abord vérifié sa composition avec une mesure de diffraction de rayons-X aux 4-cercles à température ambiante et effectué une mesure de résistivité. Il apparaît que cet échantillon est bien  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . C'est un monocristal de très bonne

qualité (nous avons pu résoudre les deux tâches associées à chaque diffraction de Bragg des rayons X des raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  de l'Ag). La photo VI.25 montre le montage de résistivité sur "L1-5". Nous avons pris soin d'utiliser un collage à la laque d'argent pour éviter d'abîmer l'échantillon avec la micro-soudure. Le facteur géométrique est indéterminé.



**FIG. VI.25:** Photo du montage de résistivité sur "L1-5". Les contacts sont faits à la laque d'argent.

Sur la figure VI.26(a) qui montre la résistivité de "L1-5" normalisée selon sa pente à haute température, nous notons une allure tout à fait similaire aux autres échantillons. Un zoom sur la transition supraconductrice (Cf. VI.26(b)) confirme l'accord entre  $T_c$  et  $T_c(C)$  et bien sûr, qu'aucune trace de supraconductivité ne se manifeste au-dessus de  $T_c$ . La largeur en  $\rho$  est de l'ordre de 17 mK. Nous verrons qu'elle reste étroite sous champ magnétique.

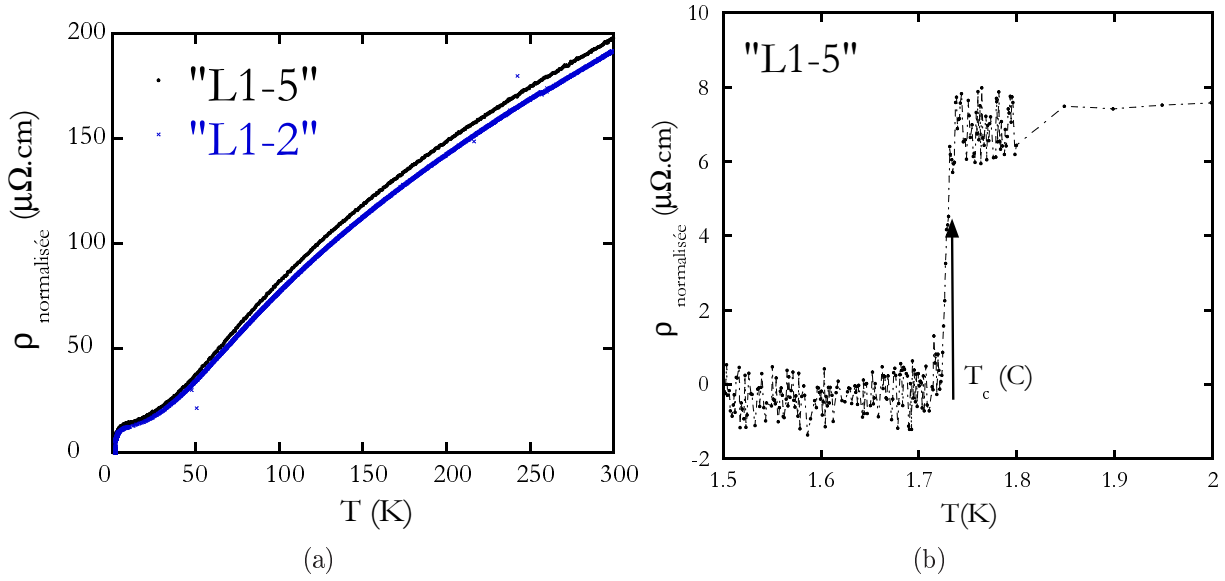
Nous verrons section VI.5 que la transition supraconductrice a été suivie sous champ magnétique dans le PPMS par une mesure de résistivité. Elle suit très précisément la ligne  $H'$ , i.e.  $H' = H(T_{c2})$ , établie par une mesure de chaleur spécifique sur l'échantillon "S1-1" jusqu'à 300 mK.

Le  $RRR$  entre 300 K et 2 K est de 26. Or nous avons obtenu des  $RRR$  allant jusqu'à 43 pour "S1-1", échantillon qui a une double transition bien définie. De plus,  $T_c$  n'est pas le meilleur comparativement à  $T_{c2}$  (Cf. figure VI.17), le lot "L3" a un  $T_{c2}$  de 30 mK supérieur. Cependant, nous notons que la largeur de la transition en  $C$  est la plus étroite de tous les échantillons testés (Cf. VI.2) et le saut  $\Delta(C/T)/(C/T)$  est parmi les plus grands. Il n'est donc pas immédiat de comparer la qualité de "L1-5" à une transition avec les autres échantillons à double transition et donc de pouvoir affirmer que cet échantillon est la phase pure de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  et que la double transition est extrinsèque. C'est pourquoi nous allons discuter section VI.4-c de la validité des critères de qualité.

#### VI.4-b Removal of the double transition by polishing

Nous présentons ici la chaleur spécifique d'un échantillon "L1-1A" extrait de l'échantillon "L1-1". "L1-1" a une double transition très nette en chaleur spécifique (Cf. figure VI.3) et nous pensons que "L1-1A" avant ponçage avait aussi une double transition notamment parce qu'il représentait environ  $1/6^{\text{ème}}$  de la masse totale. Au départ, il était de forme cubique d'environ 1 mm de côté. Trois de ces faces étaient bien formées. Il a été poncé sur la  $4^{\text{ème}}$  face. Il était collé sur une lame de rasoir et avec une scie diamantée, un ponçage doux a été effectué. Des creux dans l'échantillon apparaissaient au fur et à mesure du ponçage. Au final, l'échantillon pèse  $0.1 \text{ mg} \pm 0.01 \text{ mg}$  et mesure  $50 \times 200 \times 150 \text{ } \mu\text{m}^3$ .

Sa chaleur spécifique est visible sur la figure VI.27. La courbe centrale correspond à  $m=0.1 \text{ mg}$  et les deux courbes donnent les limites de  $C$  correspondant à la limite de résolution de la pesée. "L1-1A" n'a qu'une transition à 1.748 K ce qui correspond encore une fois à  $T_{c2}$ . Seul un léger



**FIG. VI.26:** (a) : Résistivité de "L1-5" normalisée avec la partie phononique à haute température et comparée à celle d'un cube du même lot. Les allures sont similaires. Le  $RRR$  de "L1-5" est de 26. Le meilleur  $RRR$  que nous avons obtenu est de 43. D'après ce critère, notre échantillon n'est pas le meilleur (b) : Zoom sur la transition supraconductrice en  $\rho$  de "L1-5". La transition est étroite. Aucune trace de supraconductivité n'apparaît au-dessus de  $T_c$ .  $T_c(C)$  correspond à  $T_c(\rho)$ .

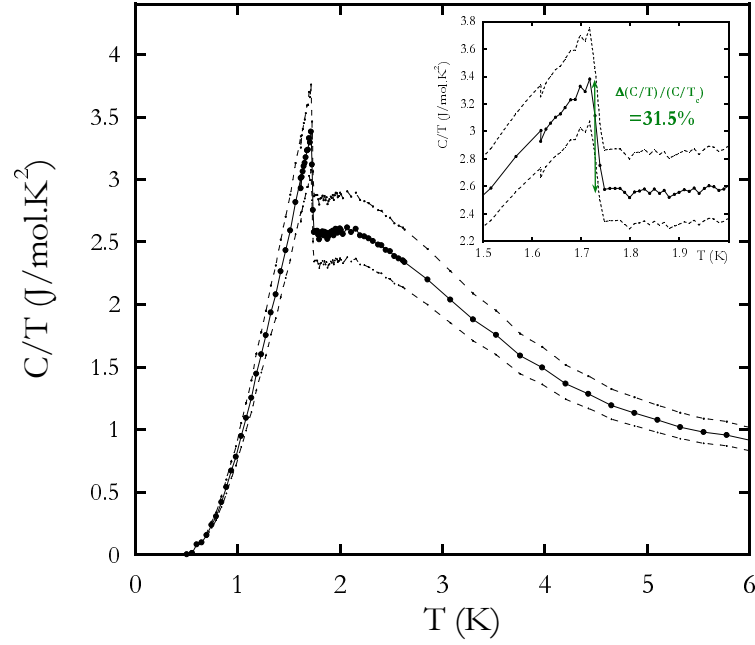
changement de pente apparaît vers 1.8 K . La valeur absolue de  $C$  en phase normale semble au mieux égale à celle de "L1-1". Le saut  $\Delta C/T$  représente 31.5% de  $C/T$  à  $T_c$  ce qui est la meilleure valeur mesurée et la largeur de la transition est de 31 mK. Mais surtout, la conductivité thermique mesurée par G. Seyfarth et J.-P. Brison montre un terme résiduel à basse température très faible ( $\kappa/T \sim 70 \mu\text{W}/\text{K}^2 \cdot \text{cm}$  à 100 mK et à champ nul). Tout ceci atteste de la très bonne qualité de cet échantillon. La résistivité a également été mesurée (Cf. figure VI.28) et ils obtiennent un  $RRR$  de 30. Cette valeur est très proche de celle de la plaquette "L1-5". Nous avons déjà remarqué que des valeurs supérieures (43) ont été obtenues dans le lot "S1". Nous en discuterons au paragraphe suivant. Une petite chute en  $\rho$  est visible en dessous de  $\sim 1.84 \text{ K}$  laissant penser qu'une petite partie de l'échantillon transite encore à  $T_{c1}$  ce qui expliquerait la largeur de transition en  $C$ .

Dans la cadre d'une double transition intrinsèque, on pourrait penser que le ponçage a abîmé l'échantillon faisant disparaître la première transition. Cependant, cette hypothèse conduirait à une diminution du  $RRR$  et surtout à un terme résiduel important en conductivité thermique ce qui n'est pas le cas. De plus, l'échantillon "S4" qui a été utilisé pour les mesures de conductivité thermique publiées par Izawa et al. [70] et par Seyfarth et al. [131] a une large transition en  $C$  à  $T_{c1}$  et un terme  $\kappa/T$  bien plus élevé de  $\sim 250 \mu\text{W}/\text{K}^2 \cdot \text{cm}$  à 100 mK et à champ nul. Il n'y donc pas de corrélation entre la qualité de l'échantillon et la disparition de la première transition.

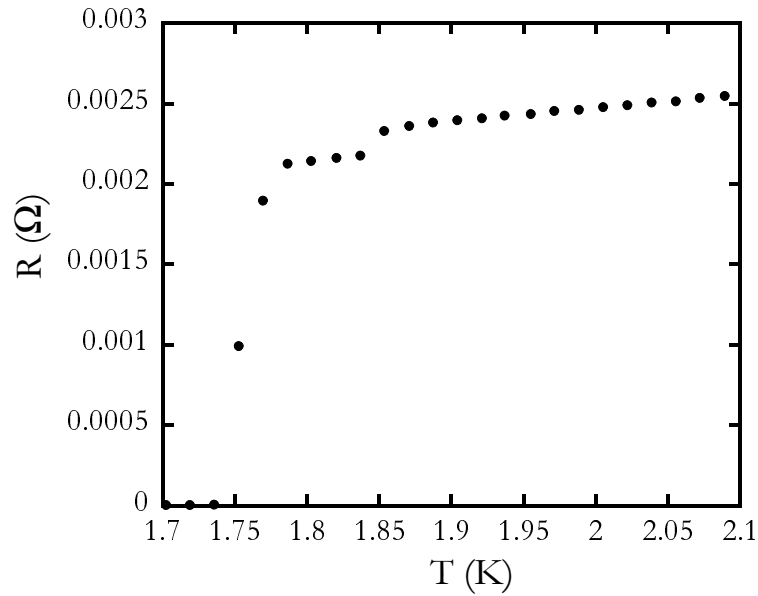
#### VI.4-c How should sample quality be judged ?

Commençons par lister tous les critères de qualité pour notre composé :

- le rapport de résistivité résiduel  $RRR$ , soit pour nous  $\frac{\rho(300\text{K})}{\rho(2\text{K})}$
- la résistivité résiduelle  $\rho_0$
- la largeur de la transition en résistivité



**FIG. VI.27:** Chaleur spécifique de l'échantillon "L1-1A" après ponçage. Les deux courbes en pointillées donnent les limites de la valeur absolue de  $C/T$  liées à la limite de résolution de la pesée. Avant ponçage, il est très probable qu'il arborait une double transition. Après ponçage, une seule transition est visible à  $1.745 \text{ K}$  avec un saut représentant  $31.5\%$  de la valeur à  $T_c$ . Cet échantillon est de très bonne qualité. Des mesures de conductivité thermique en attestent (Cf. texte).



**FIG. VI.28:** Résistivité de l'échantillon poncé "L1-1A" en fonction de la température. Son  $RRR$  est de 30. Sa transition en  $\rho$  est assez large avec une chute commençant à  $1.84 \text{ K}$ . Il est probable qu'une petite partie de l'échantillon transite encore à  $T_{c1}$ .



- les largeurs des transitions en chaleur spécifique  $\Delta(T_c)$
- la valeur des températures de transition supraconductrice  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$
- la hauteur du/des saut(s) en chaleur spécifique  $\Delta(C/T)$
- la valeur absolue de la chaleur spécifique à une température choisie, nous prenons  $T_{Schottky}$

Nous avons déjà éliminé le critère de largeur de transition en résistivité et nous avons vu que la résistivité résiduelle était difficile à extraire en plus du fait que la valeur absolue de la résistivité est soumise aux aléas de la présence de microcracks et/ou de creux dans les échantillons. La chaleur spécifique absolue ne peut être utilisée comme critère ici, tout simplement parce que, pour "L1-5" et "L1-1A", nous ne la connaissons pas.

En ce qui concerne le saut en  $C$  de "L1-5", les limites de la mesure de calorimétrie alternative nous permettent seulement d'affirmer que  $\Delta(C/T)/(C/T_c)$  est dans la fourchette, voire au-dessus, des valeurs de  $\Delta(C/T)/(C/T_{c2})$  des échantillons à double transition, i.e. la somme des deux sauts en  $C$ . C'est en soit un résultat fort, et surtout le premier du genre pour ce composé, mais nous ne pouvons pas nous permettre de clamer sur ce seul critère que cet échantillon est de meilleure qualité. Pour "L1-1A", le saut  $\Delta(C/T)/(C/T_c)$  est de 31.5% soit très proche de la valeur maximale estimée pour  $\Delta(C/T)/(C/T_{c2})$  des échantillons à double transition ( $29.9 \pm 1.4\%$ ). Il n'est donc pas possible de conclure.

Quant aux températures de transitions, nous avons des doutes sur un lien clair avec l'apparition d'une double transition. Il est en effet troublant que dans le lot "L3",  $T_{c2}$  soit meilleur et que le saut à  $T_{c1}$  soit plus grand, laissant penser que si transition unique il y a, elle devrait être à  $T_{c1}$ . Plus précisément,  $T_{c2}$  est 2% plus grand dans le lot "L3" que dans le lot "L1" mais le saut total  $\Delta(C/T)$  est 20% plus faible que celui du lot "L1" et  $T_{c1}$  sont les mêmes. Il semblerait donc que au-delà d'une certaine qualité, la valeur de  $T_c$  et l'apparition d'une double transition ou d'une transition unique soient décorréliées.

La largeur des transitions  $\Delta(T_c)$  doit rendre compte de la qualité de la transition supraconductrice. "L1-5" a la transition la plus étroite, il est vrai que le lot "S1" ou le lot "L3" ont aussi une transition de l'ordre de 20mK. Cependant, la hauteur des sauts est plus faible d'au moins un facteur 2 et donc la pente à la transition est au moins deux fois plus faible. Selon ce critère, "L1-5" est donc indiscutablement le meilleur échantillon.

Enfin, le dernier et sûrement le plus usité des critères, le  $RRR$ . La comparaison avec l'échantillon "S1-1" est très troublante. Sur cet échantillon comme sur "L1-5", nous avons mesuré  $\rho$  et  $C$ . Le premier a un  $RRR$  de 43 et une double transition alors que "L1-5", rappelons-le, a un  $RRR$  de 26 et une unique transition étroite. La validité du  $RRR$  comme caractéristique de la qualité des échantillons n'est pas encore claire comme nous l'avions discuté section VI.1-c.

En conclusion, le seul argument valable pour affirmer que "L1-5" est de meilleure qualité que les autres échantillons est sa très étroite transition supraconductrice. Il ressort qu'une conclusion irrévocable pourra être apportée par une mesure quantitative de  $C$  d'un échantillon à une transition. Ceci implique d'avoir un échantillon plus gros ou suffisamment de petits échantillons n'ayant qu'une transition étroite.

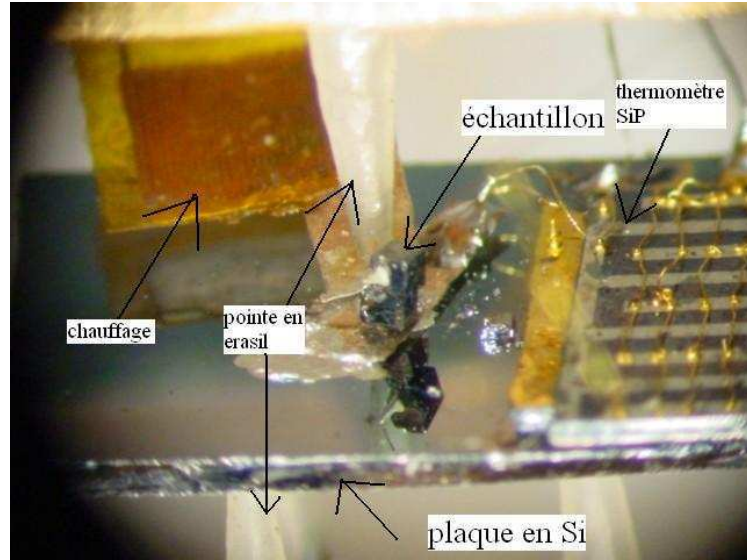
## VI.5 Phase diagram under magnetic field

L'établissement des diagrammes de phase sous champ magnétique et sous pression ont été de toute première importance pour convaincre de la nature intrinsèque de la double transition supraconductrice d' $\text{UPT}_3$ . En effet, les deux transitions ont un comportement différent sous  $H$  et sous  $P$  (elles fusionnent sous  $P$ ). Nous suivons la même démarche en établissant les diagrammes de phase de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

Nous présentons ici le diagramme de phase supraconducteur sous  $H$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  établi avec Gabriel Seyfarth et Jean-Pascal Brison par une mesure de chaleur spécifique en cryostat à dilu-

tion. Izawa et al. ont dessiné un diagramme de phase supraconducteur sous  $H$  par une mesure de conductivité thermique sous champ magnétique en angle (Cf. [70] et figure VI.34(b)). Une deuxième ligne notée  $H^*$  en dessous de  $H_{c2}$  marque un changement de symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur. Il était donc aussi important de vérifier si les lignes  $T_{c2}(H)$  et  $H^*$  coïncidaient. Nous verrons que ces deux lignes sont distinctes et que les deux transitions  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  restent parallèles sous champ magnétique.

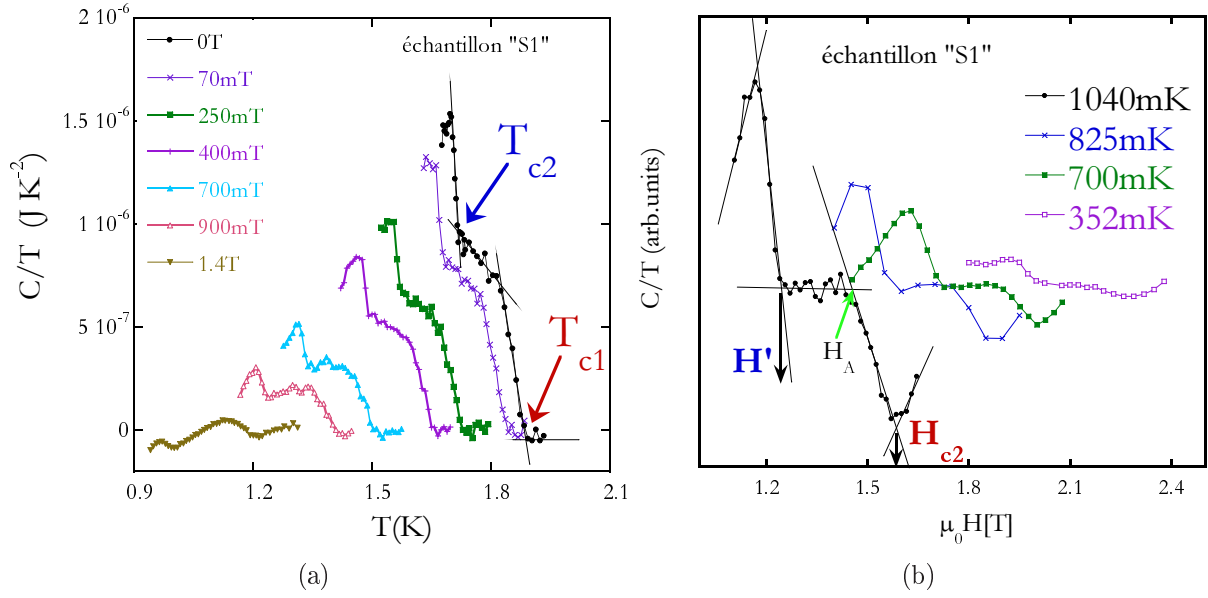
L'échantillon mesuré est "S1", un agrégat de cubes d'environ 4 mg. Nous avons opté pour une mesure de chaleur spécifique alternative qui, en limitant les oscillations de température, donne une excellente précision sur les températures  $T_c$ . Le montage utilise ici un thermomètre SiP, le chauffage électrique est une jauge de contrainte en PtW et la fuite thermique est un fil d'or de  $25\mu\text{m}$  de diamètre. L'ensemble collé sur une plaque en silicium est isolé thermiquement du cryostat par des pointes en erasil (Cf. VI.29). La résistance du thermomètre est connue par un pont de mesure à 500 Hz et les oscillations de température  $T_{ac}$  sont mesurées par une détection synchrone branchée sur ce pont. Pour connaître l'élévation moyenne de température entre l'échantillon et le bain thermique  $T_{DC}$  et donc la température réelle de l'échantillon sous champ magnétique, nous calculons  $P_0/\kappa_B$  où  $\kappa_B$  est la fuite thermique vers le bain.  $P_0$  est connue par la mesure de la résistance de chauffage sous champ ( $\sim 320\omega$ ) et  $\kappa_B$  qui ne dépend pas du champ magnétique a été étalonné à champ nul lors d'une mesure de chaleur spécifique par relaxation. La fréquence de travail est de 0.04 Hz et a donc nécessité un long temps de mesure (350 s par point de température). Les oscillations de température  $T_{ac}$  ne dépassaient pas 6 mK.



**FIG. VI.29:** Photo du montage de chaleur spécifique alternative utilisé pour établir le diagramme de phase supraconducteur sous champ magnétique sur l'échantillon "S1".

La figure VI.30(a) présente une sélection des rampes en température à champ fixe jusqu'à 1.4 T, la chaleur spécifique normale composée principalement de l'anomalie Schottky a été soustraite.

La figure VI.30(b) présente quelques rampes en champ à température fixe jusqu'à 0.35 K. Pour rendre les transitions plus nettes, nous avons soustrait à chaque courbe la ligne  $H_A H'$  ( $H_A$  et  $H'$  sont définis sur la figure VI.30(b)). Les deux transitions restent bien définies sous champ magnétique et étroites, 35 mK à 1.4 T et 75 mK à 1.85 T pour  $T_{c1}$ , 70 mK à 1.4 T et 75 mK à 1.8 T pour  $T_{c2}$ . Les mesures ne sont pas quantitatives, nous pouvons seulement voir que le rapport des sauts en  $C$  est constant.



**FIG. VI.30:** (a) : Quelques rampes en température de chaleur spécifique à  $H$  fixe. La partie normale a été soustraite. Les deux transitions restent visibles et étroites sous  $H$  (b) : Quelques rampes en champ de chaleur spécifique à  $T$  fixe. Nous avons soustrait pour plus de visibilité la droite  $H_A - H'$ .  $H_{c2}$  est lié à  $T_{c1}$  et  $H'$  est lié à  $T_{c2}$ . Les deux transitions restent bien visibles. Nous les avons suivies jusqu'à  $350\text{mK}$ .

Le diagramme de phase supraconducteur sous champ magnétique est présenté sur la figure VI.31. Il a la même allure que le diagramme de phase à bas champ établi par mesures d'aimantation [146]. L'avantage ici est que la chaleur spécifique donne une mesure thermodynamique massive ne pouvant être confondue avec un effet de pic (de repiégeage des vortex). On remarque la courbure positive à bas champ. Elle sera explicitée au chapitre VII.

Les deux lignes  $H_{c2}(T)$  et  $H'(T)$  restent parallèles sous champ magnétique jusqu'à  $350\text{ mK}$ . Et nous verrons au chapitre VII qu'elles peuvent être interpolées par la même loi uniquement renormalisée selon  $T_c$ . A cette occasion une analyse détaillée de la ligne  $H_{c2}$  sera fournie.

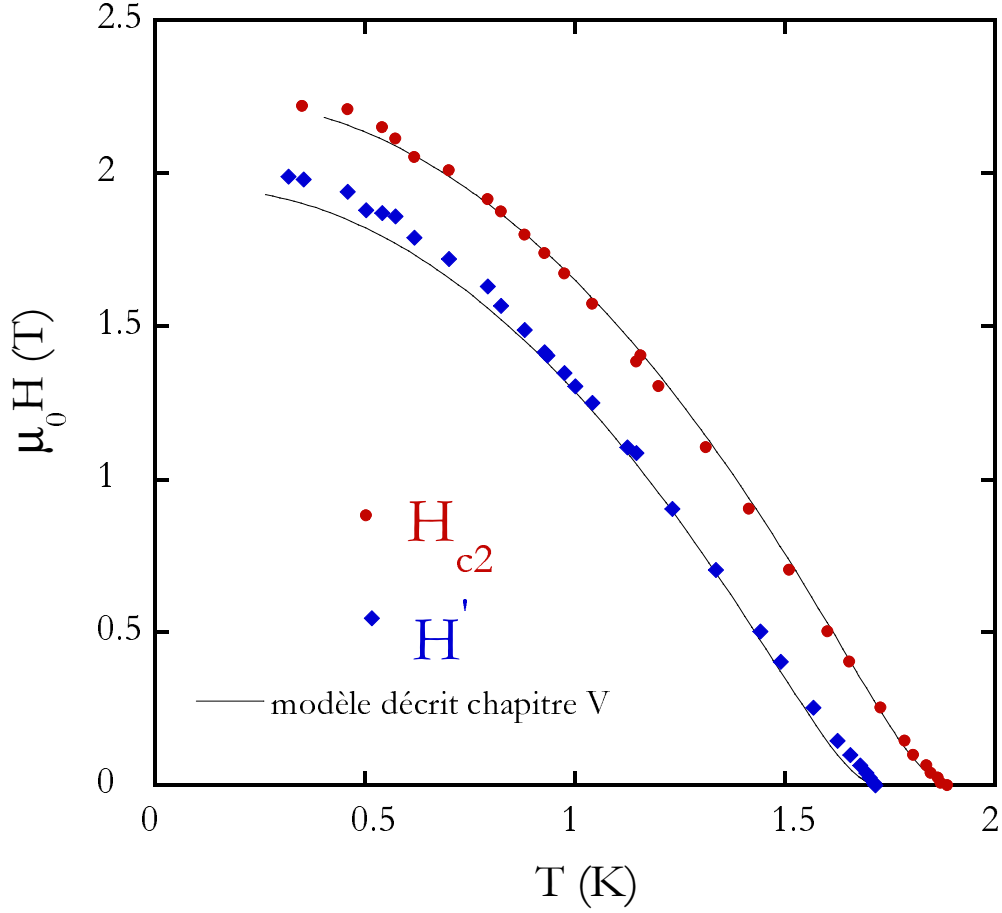
Notons que depuis notre premier résultat [105], d'autres mesures ont confirmé notre diagramme de phase. Drobnik et al. [34] ont suivi les transitions en  $C$  jusqu'à  $1\text{ K}$  corroborant notre résultat. En  $\chi_{ac}$ , les deux transitions étant aussi visibles, ils ont aussi pu les suivre jusqu'à plus basse température et obtenir le même diagramme de phase que nous. Sakakibara et al. [124] obtiennent également jusqu'à  $1.1\text{ K}$  deux lignes parallèles grâce à des mesures d'aimantation.

Notre résultat ne concorde pas avec le diagramme de phase établi par mesure de conductivité thermique (cf. figure VI.34).

### Comparaison $H_{c2}(\rho)$ et $H_{c2}(C)$ :

Nous avons constaté la correspondance entre  $T_{c1}$  et l'amorce en  $\rho$  et entre  $T_{c2}$  et la température où la résistivité s'annule  $T_{R=0}$  pour l'échantillon "S1-3" VI.13(b). En suivant ces deux lignes, nous pouvons reconstruire le diagramme de phase. La figure VI.32(b) présente une comparaison entre  $H_{c2}(C)$  et le suivi de l'amorce de chute en  $\rho$ . On voit qu'à bas champ, les deux lignes coïncident mais qu'elles divergent au-dessus de  $1\text{ T}$ .

En fait, vers  $1.36\text{ K}$ , la forme de la transition change (Cf. VI.32(a)), un changement de pente apparaît. En le suivant sous champ magnétique, on retrouve  $H_{c2}(C)$ . Nous avons  $H_{c2}(T \rightarrow 0) =$



**FIG. VI.31:** Diagramme de phase supraconducteur sous champ magnétique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , établi sur l'échantillon "S1". La dépendance en champ de  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  est identique. Les lignes sont interpolées par un modèle à deux bandes (Cf. chapitre VII). Seule  $T_c$  varie entre les deux lignes.

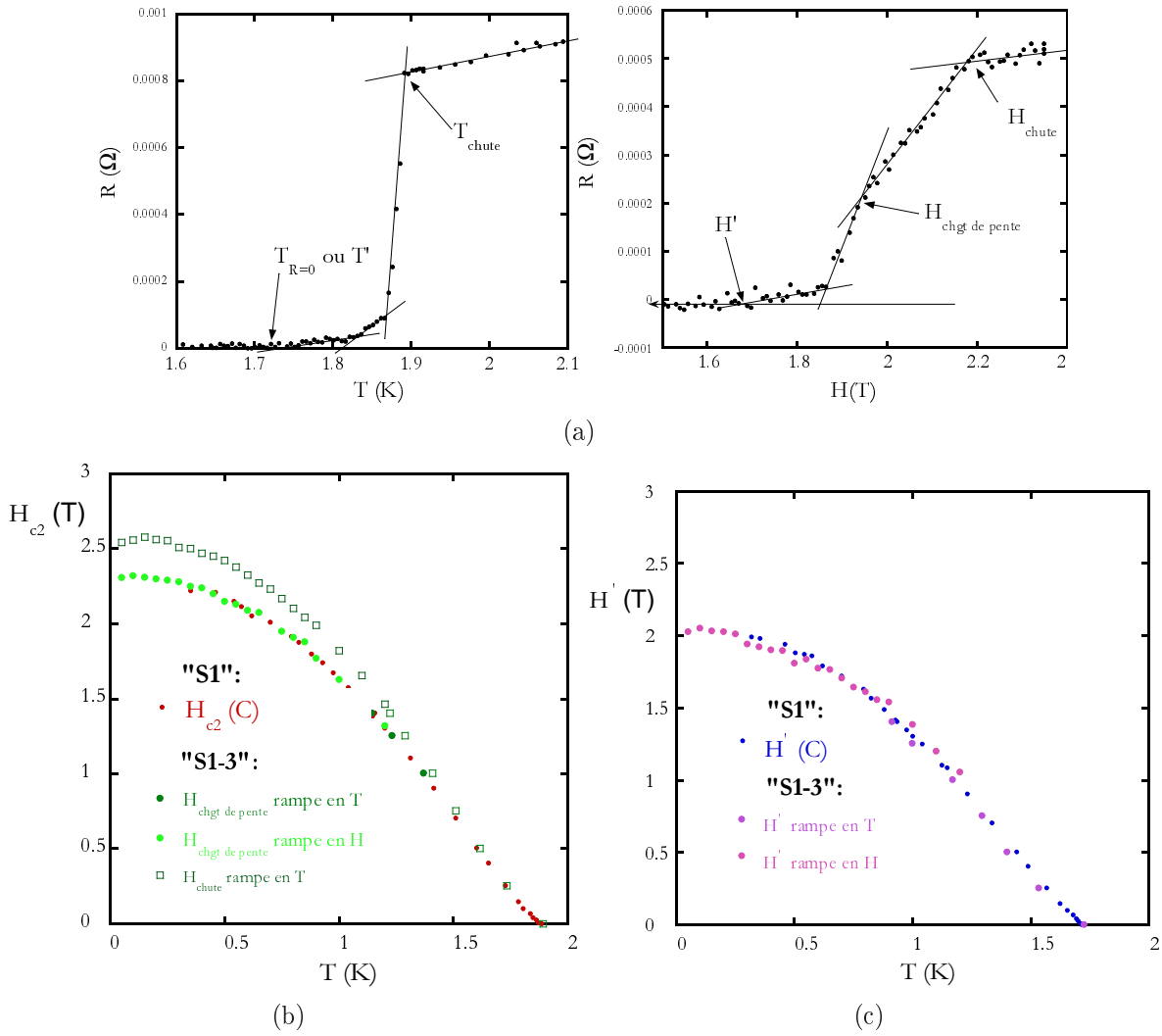
$H_{c2}^0 = 2.2 \text{ T}$  alors qu'en  $\rho$  nous trouverions  $H_{c2}(T \rightarrow 0) = 2.55 \text{ T}$ .

Zwicknagl et al. [155] donnent une explication à l'élargissement des transitions en résistivité sous champ magnétique. L'idée est que la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi$  dépend de la température,  $\xi(T = T_c)$  diverge formellement, les propriétés supraconductrices sont déterminées par les propriétés du composé moyennées sur l'échantillon. Quand  $T$  diminue, les inhomogénéités de longueur caractéristique proche de  $\xi$  deviennent visibles et la mesure de résistivité est déviée de la moyenne.

Pour ce qui est de la deuxième transition (Cf. figure VI.32(c)),  $H(T_{R=0})$  suit  $H'(C)$  sur toute la gamme de température.

### Anisotropie :

Pour vérifier la faiblesse de l'*anisotropie du champ critique supérieur*, nous avons utilisé la même méthode, à savoir une mesure de résistivité en dilution sur l'échantillon "L1-2". Le champ était orienté selon [111]. La forme de la transition ne varie pas sous champ (Cf. VI.33(a)). Nous avons donc pu établir le diagramme de phase supraconducteur avec  $H \parallel [111]$  (Cf. VI.33(b)). L'anisotropie est très faible : à 400 mK, une différence de 7% par rapport avec  $H_{c2}(C)$  et  $H'(C)$ , ce qui, compte



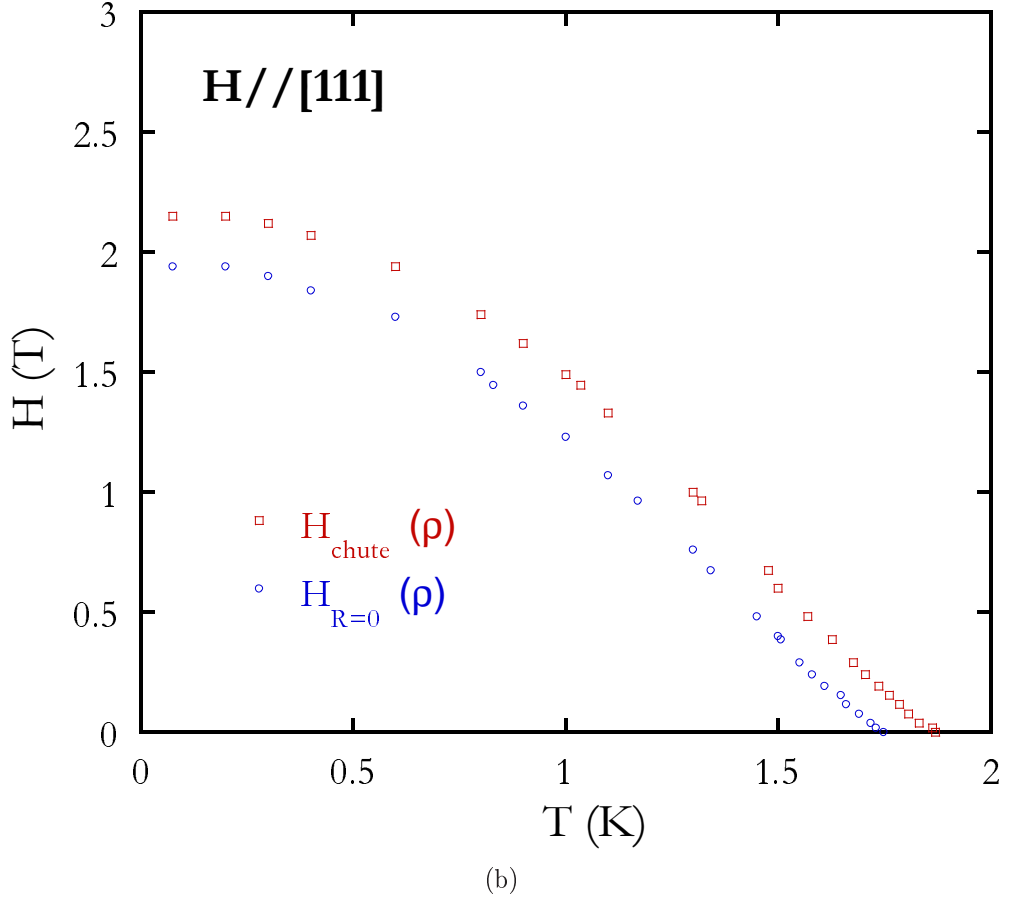
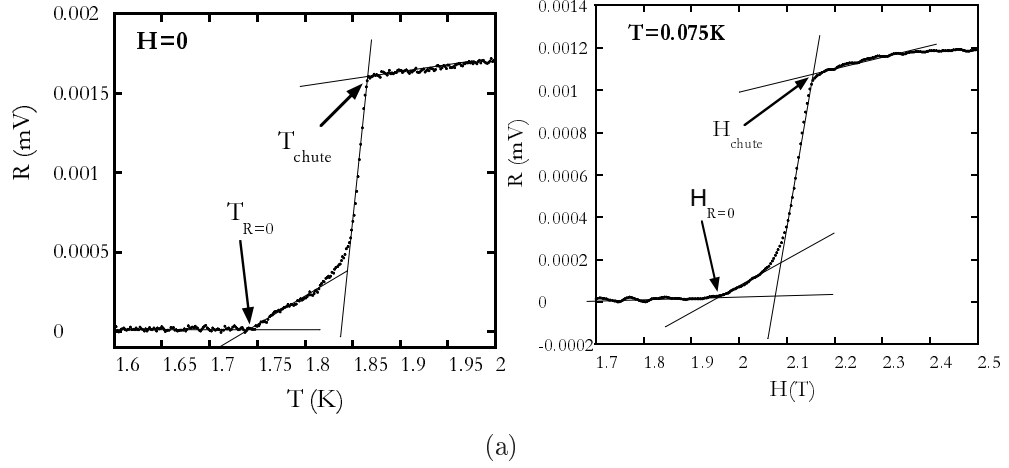
**FIG. VI.32:** (a) : Zoom sur la transition supraconductrice en  $\rho$  de "S1-3" : A gauche :  $H = 0$ , rampe en  $T$ . A droite : rampe en  $H$ . Le champ est orienté selon  $[100]$ . La transition change d'allure sous  $H$ . Les critères pour  $H_{\text{chute}}$ ,  $H_{R=0}$  et  $H_{\text{chgt de pente}}$  sont indiqués par des flèches. (b) : Diagramme de phase sous  $H$  ( $H \parallel 100$ ) de la ligne  $H_{c2}$  établi par mesure de  $\rho$ . La ligne  $H_{\text{chute}}(\rho)$  dépasse  $H_{c2}(C)$  de 10% à basse température (c) : Diagramme de phase sous  $H$  ( $H \parallel 100$ ) de la ligne  $H'$  établi par mesure de  $\rho$ .  $H(T_{R=0})$  est identique à  $H'(C)$ .

tenu des divergences que nous avons observées pour "S1-3" et étant donné que les mesures de  $C$  et de  $\rho$  ont été faites sur deux échantillons différents, est tout à fait négligeable. Tayama, et al. [146] donnaient déjà un faible écart de 1.4% entre  $H_{c2}^0$  pour  $H \parallel [100]$  et  $H_{c2}^0$  pour  $H \parallel [110]$  et  $H \parallel [111]$ .

*L'anisotropie entre  $H \parallel [100]$  et  $H \parallel [111]$  est faible.*

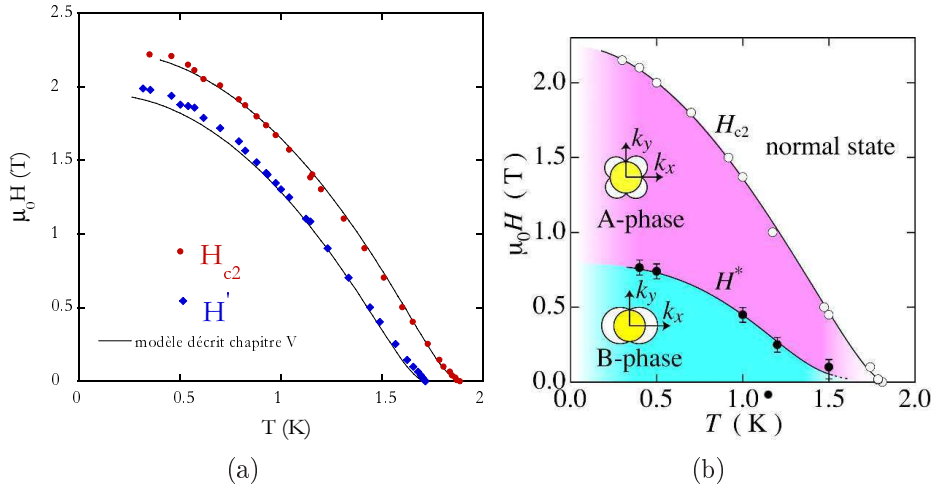
**$H_{c2}$  de l'échantillon à une transition étroite :**

Rappelons que nous avons trouvé un échantillon avec une seule transition appelé "L1-5". Sa température critique  $T_c$  coïncide avec  $T_{c2}$  à champ nul. Par une mesure de résistivité sous champ magnétique en cryostat  $^3\text{He}$  au PPMS nous avons suivi la transition supraconductrice. La transition supraconductrice reste très étroite. Jusqu'à 1.2 T, la largeur  $\Delta T$  est inférieure à 12mK et jusqu'à

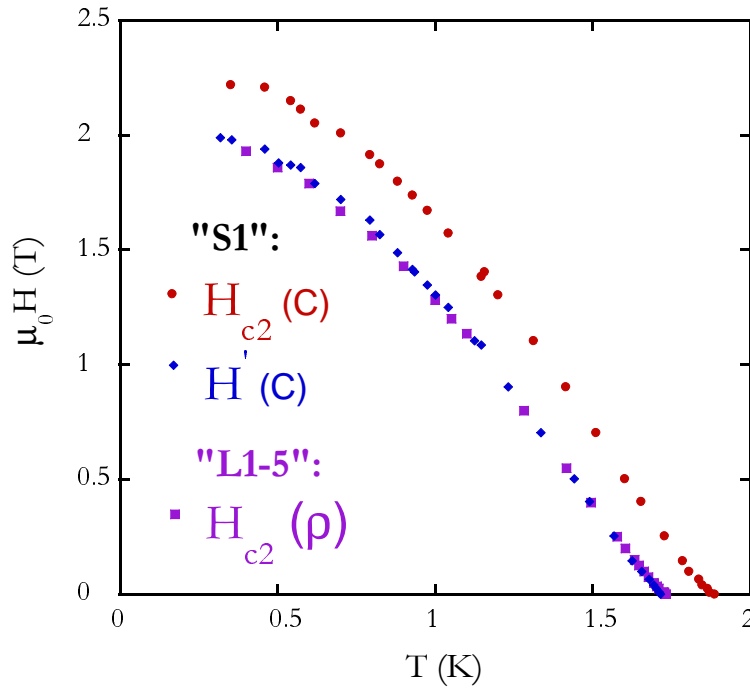


**FIG. VI.33:** (a) : Zoom sur la transition supraconductrice en  $\rho$  d'un cube du lot "L1". A gauche :  $H = 0$ , rampe en  $T$ . A droite :  $T = 75$  mK, rampe en  $H$ . Le champ est orienté selon  $[111]$ . La transition garde la même allure sous  $H$ . Les critères de  $T_{R=0}$  et  $T_{chute}$  sont indiqués par les flèches (b) : Diagramme de phase supraconducteur établi par une mesure de  $\rho$  sous  $H$  sur un cube du lot "L1". L'anisotropie de  $H_{c2}$  et  $H'$  est très faible.

400 mK  $\Delta H \leq 30$  mT attestant encore une fois de la très haute qualité de cet échantillon. Le diagramme de phase est présenté sur la figure VI.35 avec le diagramme de la double transition. Il apparaît que la ligne  $T_c(H)$  suit la ligne  $T_{c2}(H)$  sur toute la gamme de température.



**FIG. VI.34:** (b) : Diagramme de phase supraconducteur établi par Izawa et al. [70] par une mesure de conductivité thermique sous champ magnétique en angle. Ils affirment que la ligne  $H^*$  marque un changement de symétrie du gap supraconducteur. Notre résultat (a) est clairement différent de celui d'Izawa et al.



**FIG. VI.35:** Diagramme de phase supraconducteur établi par une mesure de  $\rho$  sous  $H$  sur "L1-5" du lot "L1". La transition reste très étroite sous  $H$ . Elle suit tout à fait la ligne  $H'(C)$  des échantillons à double transition.

**Bilan :**

Nous avons établi le diagramme de phase supraconducteur sous champ magnétique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  par une mesure de chaleur spécifique. Par des mesures de résistivité, nous avons testé l'anisotropie des lignes  $H(T_{c1}) = H_{c2}$  et  $H(T_{c2}) = H'$  et nous avons mesuré le second champ critique de l'échan-

tillon à une seule transition supraconductrice. Il ressort que l'anisotropie de  $H_{c2}$  et  $H'$  est faible et nous avons montré que le second champ critique  $H_{c2}$  de l'échantillon à une transition correspond tout à fait à la ligne  $H'$  des échantillons à double transition. Enfin, la similarité de la dépendance en champ de  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  ne nous permet pas de conclure quant à la nature intrinsèque de la double transition. Nous allons maintenant découvrir ce qu'il advient sous pression.



## VI.6 Phase diagram under pressure

Notre motivation à réaliser le diagramme de phase supraconducteur de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sous pression est analogue à celle qui nous a incitée à accomplir celui sous champ magnétique : nous voulons savoir si le comportement des deux transitions est distinct. Pour  $\text{UPt}_3$ , les conclusions du diagramme sous pression étaient limpides : les deux transitions fusionnent à 0.4 GPa [147] amenant un argument supplémentaire pour une double transition supraconductrice intrinsèque. A partir de mesures ultérieures de dilatations thermiques sur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  ([112] et [113]), Oeschler et al. avaient conclu à un possible comportement différent des deux transitions ( $-180 \pm 60$  mK/GPa à  $T_{c1}$  et  $-340 \pm 80$  à  $T_{c2}$  près de  $P_{\text{ambiante}}$ ), nous laissant à penser que les mesures sous pression seraient plus concluantes que celles sous champ magnétique. Pour cela, une mesure de chaleur spécifique alternative sous pression a été mise en oeuvre.

### Chaleur spécifique à pression ambiante :

Nous avons au préalable mesuré la chaleur spécifique à pression nulle d'un échantillon par une technique de calorimétrie alternative décrite section IV.2-d.2. L'échantillon provenant du lot "L1" est "L1-6", ses dimensions sont approximativement  $50 \cdot 150 \cdot 150 \mu\text{m}^3$ . Nous avons vérifié qu'il arborait deux transitions (Cf. figure VI.36(a)). Les températures de transitions sont  $T_{c1}=1.85$  K et  $T_{c2}=1.73$  K (soit  $T_{c1} - T_{c2}=120$  mK) avec des largeurs d'environ 35 mK. Les sauts en  $C$  sont équivalents avec  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2}=0.61$ . Ces valeurs sont habituelles.

La somme des sauts représente 22% de la valeur à  $T_{c1}$  ce qui accrédite la bonne qualité de l'échantillon, d'autant plus qu'ici nous sous-estimons le saut car nous avons pris  $C/T = P_0/2 \cdot \omega \cdot T_{ac} \cdot T$ .

### Chaleur spécifique sous pression :

Puis nous avons placé cet échantillon dans une cellule à enclumes diamants de table 1 mm que nous avons chargée à l'argon. La technique complète est décrite section IV.2-d.3.

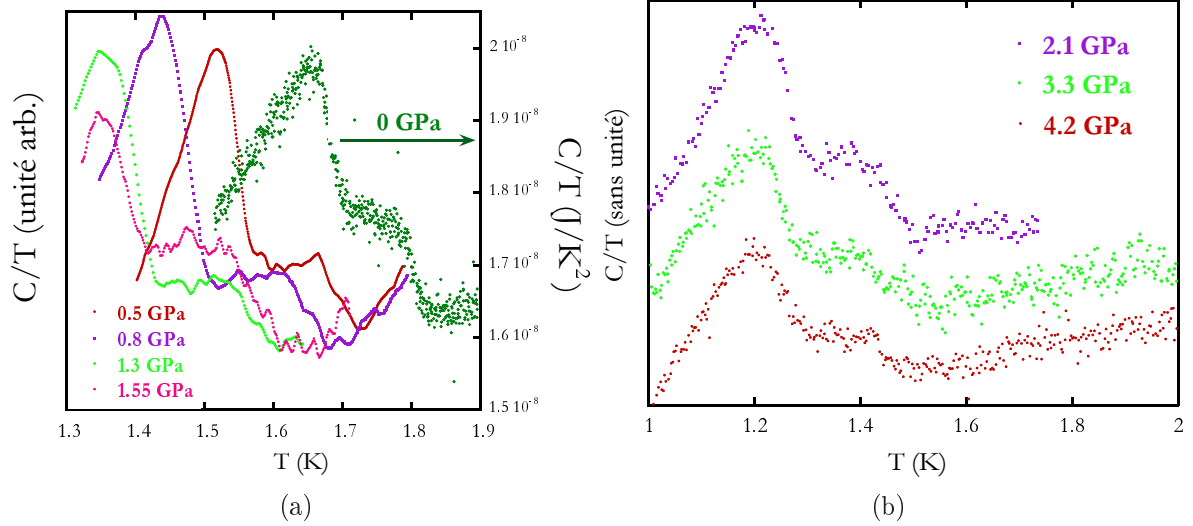
La première partie des mesures jusqu'à 2 GPa s'est déroulée dans un cryostat à  $^4\text{He}$  pompé avec changement de pression à froid et la deuxième partie dans un cryostat à  $^3\text{He}$  où un réchauffement était nécessaire entre chaque point en pression. Le système de diode laser asservie en puissance décrit section IV.2-d.3 était disponible à partir de 2 GPa seulement ce qui explique la différence de précision en dessous et au-dessus de cette pression. La fréquence de travail était typiquement de 240 Hz.

La figure VI.36(a) montre la double transition à pression nulle en valeur semi-quantitative et sous pression en cryostat  $^4\text{He}$  en unité arbitraire. Les deux sauts en chaleur spécifiques restent visibles et relativement étroits. La figure VI.36(b) présente les 3 derniers points en pression faits en cryostat  $^3\text{He}$  avec pour chauffage la diode laser asservie en puissance. Les 3 courbes sont décalées pour une meilleure visibilité. Pour ces 3 points, les températures de transitions sont connues avec précision car nous avons fait une étude en fonction de la puissance de chauffage. A la plus haute pression atteinte, les largeurs de transition sont : 75 mK pour  $T_{c1}$  et 85 mK pour  $T_{c2}$ , soit élargies d'un facteur deux par rapport à  $P_{\text{ambiante}}$ .

*Nous avons ainsi dessiné le premier diagramme de phase supraconducteur de la double transition sous pression : voir figure VI.37.*

N.B. : Dans toute la suite, pour nous ramener à une variation relative en volume, nous utilisons la relation :  $\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V} = -\frac{B_0}{T_c} \cdot \frac{\partial T_c}{\partial P}$  où  $B_0$  est le module d'élasticité volumique est défini par :  $B_0 = -V \cdot \frac{\partial P}{\partial V}$ .

Nous avons pris dans [135]  $B_0$  de  $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$  égal à  $111 \pm 5$  GPa.



**FIG. VI.36:** (a) : Zoom sur la double transition supraconductrice en  $C$  alternative de "L1-6" pour différentes pressions, de 0 à 1.55 GPa. A pression nulle, les deux transitions sont séparées de 120 mK, la somme des deux sauts représente 22% de la  $C$  à  $T_{c1}$ . L'échantillon est de bonne qualité. Sous pression, la  $C$  est corrigée d'une droite pour rendre les transitions plus visibles. Les deux sauts en  $C$  restent visibles et étroits (b) : Zoom sur la double transition supraconductrice en  $C$  alternative de "L1-6" pour différentes pressions, de 2.1 à 4.2 GPa. Les signaux sont corrigés d'une droite et décalés pour plus de visibilité. Les transitions sont au plus élargies deux fois par rapport à  $P_{\text{ambiante}}$ . L'écart entre les transitions reste pratiquement constant.

Les deux températures de transitions supraconductrices diminuent avec la pression. En passant de la pression ambiante à 4.2 GPa (soit un changement de volume de 3.8%),  $T_{c1}$  passe de 1.850 K à 1.510 K, soit une chute de -22% et  $T_{c2}$  de 1.73 K à 1.325 K, soit une chute de -30%.

La seule autre mesure sous pression publiée sur ce composé est une mesure de résistivité [95] ne fournissant donc que  $T_{c1}(P)$ . Maple et al. donnent  $\frac{\partial T_{c1}}{\partial P} = -0.15$  K/GPa jusqu'à une pression de 2.1 GPa. Dans notre cas, les pentes  $\frac{\partial T_c}{\partial P}$  à l'origine (interpolées entre 0 et 0.65 GPa) sont :

$$\begin{aligned} & -0.23 \text{ K/GPa} \pm 0.015 \text{ pour } T_{c1} \text{ et} \\ & -0.31 \text{ K/GPa} \pm 0.015 \text{ pour } T_{c2}. \end{aligned}$$

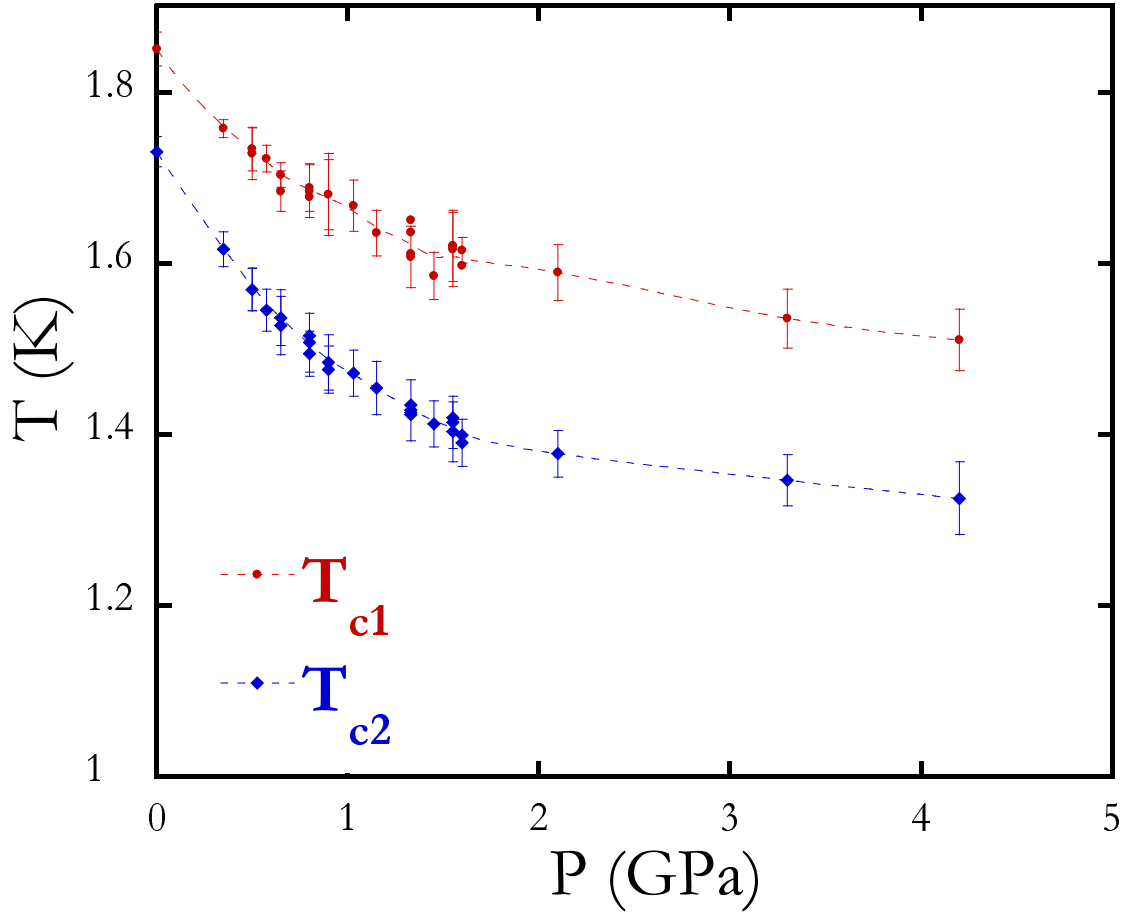
La différence avec notre résultat est donc faible. Notamment, la valeur que nous obtenons pour  $T_{c1}$  à 2.1 GPa est comprise dans la barre d'erreur de Maple et al..

Nos valeurs sont également en accord avec les prévisions apportées par les mesures de dilatation thermique de Oeschler et al.. En utilisant la relation d'Ehrenfest :

$$\frac{\partial T_c}{\partial P} = \frac{V_m \cdot T_c \cdot \Delta\beta}{\Delta(C)} \quad (\text{VI.3})$$

où  $V_m$  est le volume molaire et  $\beta$  est le coefficient de dilatation volumique, ils prévoient en effet  $\frac{\partial T_{c1}}{\partial P} = -0.18 \pm 0.06$  K/GPa et  $\frac{\partial T_{c2}}{\partial P} = -0.34 \pm 0.08$  K/GPa ce qui, compte tenu des barres d'erreur, correspond à nos mesures.

Nous pourrions penser, à partir des pentes  $dT_c/dP$  à l'origine et comme l'avaient supposé Oeschler et al. à partir des mesures de dilatation thermique, que les  $T_c$  se comportent différemment,



**FIG. VI.37:** Diagramme de phase supraconducteur de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sous Pression jusqu'à 4.2 GPa établi par mesure de calorimétrie alternative dans une cellule à enclumes diamant sur "L1-6". Les barres d'erreur représente la largeur des transitions. Le comportement des deux transitions est similaire.

tendant à s'éloigner sous pression. A basse pression, il est clair que  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  ont un comportement différent avec au moins 20% d'écart. Pourtant, les pentes deviennent similaires lorsque la pression augmente (voir figure VI.38), l'écart  $T_{c1}-T_{c2}$  se stabilise autour de 200 mK au-dessus de  $\sim 1.5$  GPa (voir figure VI.39).

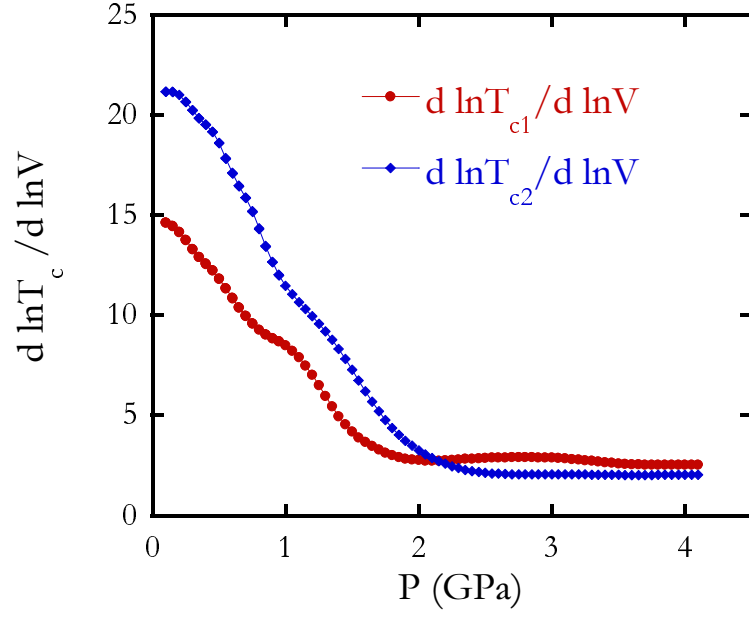
*En conclusion, même si les comportements de  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  se distinguent à basse pression ( $P < 0.65$  GPa), ils se rejoignent au-dessus de 1 GPa.*

Quant au rapport des sauts en  $C$ , il n'y a pas d'évolution flagrante sous pression, la tendance générale est que le saut à  $T_{c1}$  diminue plus vite que celui à  $T_{c2}$ . A pression nulle, nous avons  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2} = 0.61$ . Puis sur les 3 dernières pressions pour lesquelles nous avons une meilleure stabilité du signal, nous avons :

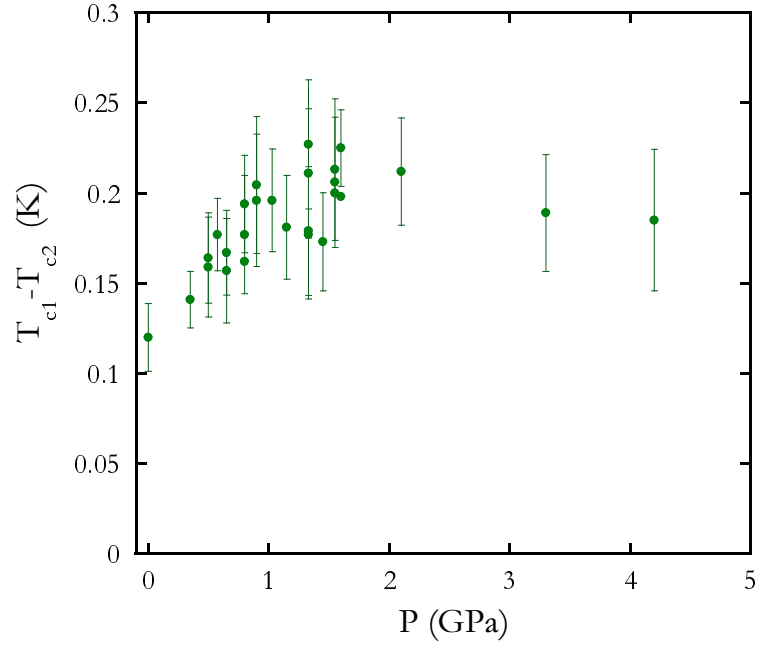
à 2.1 GPa :  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2} = 0.50 \pm 0.05$

à 3.3 GPa :  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2} = 0.5 \pm 0.1$

à 4.3 GPa :  $\frac{\Delta(C/T)_1}{\Delta(C/T)_2} = 0.3 \pm 0.1$



**FIG. VI.38:** Variation volumique relative des températures de transition supraconductrices  $d \ln T_c / d \ln V$  en fonction de la pression. Les pentes se rapprochent sous  $P$  et se stabilisent au-dessus de 2 GPa.



**FIG. VI.39:** Ecart entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  en fonction de la pression. Il se stabilise à 200 mK au-dessus de  $\sim 1.5$  GPa. Les barres d'erreurs représentent la moyenne des largeurs des transitions à  $T_{c1}$  et à  $T_{c2}$ .

**Ecart entre les pentes  $d \ln T_{c1} / d \ln V$  et  $d \ln T_{c2} / d \ln V$  à basse pression :**

Nous proposons ici un élément de réponse à la différence de pentes  $d \ln T_{c1} / d \ln V$  et  $d \ln T_{c2} / d \ln V$  à faible pression dans le cadre d'une double transition extrinsèque.

Kraemer et al. [84], qui comparent les dépendances de paramètre de maille sous pression pour une skutterudite remplie  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  et son homologue vide  $\text{CoSb}_{12}$ , montrent que le module d'élasticité volumique de la skutterudite remplie est 10% plus petit que celui de la skutterudite vide. Nous supposons donc que le module d'élasticité volumique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est plus faible que celui de la skutterudite vide  $\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ . Si notre échantillon n'est pas  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  mais  $\text{Pr}_{1-x}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ , i.e. avec des lacunes en Pr, les parties avec lacunes seront donc moins compressibles. Dans ce scénario,  $T_{c1}$  correspond à la phase  $\text{Pr}_{1-y}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  et  $T_{c2}$  correspond à la phase  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Si l'on considère que  $\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V}$  est le même pour les deux phases, alors  $T_c$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  diminuera plus vite que  $T_c$  de  $\text{Pr}_{1-y}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ , cela concorde qualitativement avec notre résultat à savoir  $\frac{\partial \ln T_{c1}}{\partial \ln V} < \frac{\partial \ln T_{c2}}{\partial \ln V}$ .

Pour rendre compte quantitativement de nos valeurs, cela amène à considérer un  $B_0$  pour  $\text{Pr}_{1-y}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  de 30% plus grand que pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Cette écart relatif est élevé, 3 fois plus grand que l'écart entre  $B_0$  des skutterudites remplies  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  et son homologue vide  $\text{CoSb}_{12}$ .

Si une telle différence existait entre les parties remplies et non remplies et si les deux phases n'étaient pas séparées dans l'échantillon, il est très probable que des contraintes apparaîtraient conduisant à un fort élargissement des transitions. Si les phases sont bien séparées à l'intérieur de l'échantillon, les transitions pourraient rester relativement étroites.

Ce scénario est simplifié car d'autres effets conséquents aux lacunes comme les effets électroniques et phononiques qui pourraient faire changer  $d \ln T_c / d \ln V$  entre les deux phases. L'écart entre les compressibilités des deux phases extrinsèques remplie et non remplie est donc seulement un élément de réponse (qui fonctionne qualitativement) pour expliquer la différence entre  $d \ln T_{c1} / d \ln V$  et  $d \ln T_{c2} / d \ln V$  à basse pression.

De manière plus générale, la différence entre les pentes des  $T_c$  à basse pression peut aussi se comprendre si un champ de contrainte existe dans l'échantillon. On suppose que la supraconductivité se développe autour de ces contraintes conduisant à l'apparition d'un deuxième  $T_c$ . Sous la pression, les mailles autour des contraintes vont réagir différemment et donner une variation de  $T_c$  avec  $P$  différente. Quand la pression augmente encore, la pression interne due aux contraintes devient négligeable devant  $P_{\text{appliquée}}$  et l'écart de comportement entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  se réduit fortement.

### Evolution de $\frac{d \ln T_c}{d \ln V}$ sous pression :

Nous nous intéressons maintenant à "l'allure amortie" du diagramme de phase sous pression.

La variation des  $T_c$  avec la pression semble se stabiliser au-delà de 2 GPa. La pente  $\frac{\partial T_{c1}}{\partial P}$  entre 1.55 et 4.2 GPa est de  $-0.037 \pm 0.01$  K/GPa pour  $T_{c1}$  et de  $-0.032 \pm 0.01$  K/GPa pour  $T_{c2}$ . Les résultats sont exposés dans le tableau VI.3 qui fournit des valeurs précises et l'allure générale est visible sur la figure VI.38. Il apparaît très clairement un changement de variation des  $T_c$  avec le volume d'un facteur 6-7 entre  $P_{\text{ambiante}}$  et  $1.5 \text{ GPa} \leq P \leq 4.2 \text{ GPa}$ . Aucune donnée de variation de volume avec la pression n'est reportée pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . En regardant les données des composées cousins comme  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$  [135] ou  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  [135], nous voyons que le volume varie linéairement avec la pression jusqu'à 10 GPa. Nous pouvons donc écarter une stagnation habituelle de  $dV/dP$  pour les skutterudites remplies qui serait responsable de cette variation sous pression.

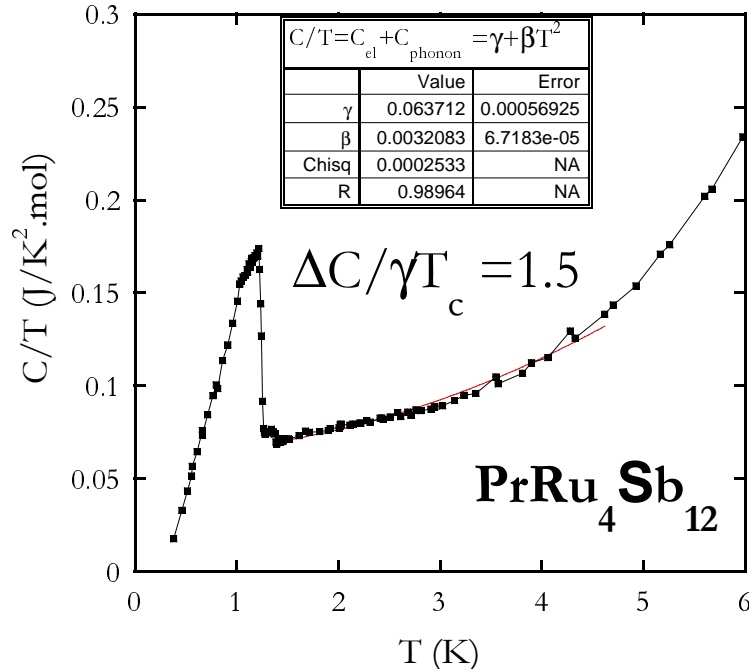
En comparaison avec d'autres skutterudites remplies supraconducteurs comme  $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$  qui a un  $T_c$  de 7.2 K [31], la variation  $\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V}$  à basse pression vaut 3.8 soit 4 fois inférieur à ce que nous avons obtenu pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  à pression ambiante mais de l'ordre de grandeur de ce que nous avons à haute pression. Dans  $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ , la supraconductivité est classique, médiée par des phonons. On peut penser que l'écart à basse pression sur les variations volumiques relatives des  $T_c$  traduit le fait

	$\frac{\partial T_c}{\partial P} P \rightarrow 0 (K/GPa)$	$\frac{\partial T_c}{\partial P} 1.5 GPa < P < 4.2 GPa$	$\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V} P \rightarrow 0$	$\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V} 1.5 GPa < P < 4.2 GPa$
$T_{c1}$	$-0.23 \pm 0.015$	$-0.037 \pm 0.01$	14.8	2.7
$T_{c2}$	$-0.31 \pm 0.015$	$-0.032 \pm 0.01$	18.6	2.6

**TAB. VI.3:** Variations des températures supraconductrices avec la pression sur différentes plages de pression.

que la supraconductivité dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est d'une autre nature. Et qu'à haute pression, la nature de la supraconductivité change pour redevenir uniquement phononique.

Ce scénario est soutenu par les conclusions des mesures sur la série  $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$  faites par Frederick et al. ([43] et [44]). En effet, substituer du Ruthénium (plus petit et même colonne qu'Os) sur le site de l'osmium équivaldrait à appliquer une pression : ils ont vérifié que le paramètre de maille diminuait linéairement avec le taux de Ru,  $x$ . Ils ont pu montrer par des mesures de  $C$ ,  $\rho$  et  $\chi_{ac}$  que  $T_c$  diminuait jusqu'à  $x=0.6$  pour atteindre 0.75 K puis augmentait tandis que le gap d'énergie entre les niveaux de champ cristallin de l'ion Pr augmentait linéairement avec  $x$  jusqu'à 70 K pour le composé au ruthenium pur (Cf. figure VI.41(a)).



**FIG. VI.40:** Chaleur spécifique de  $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ . Une transition supraconductrice apparaît à 1.266 K. On peut l'interpoler par une chaleur spécifique électronique avec  $\gamma_{el} = 64 \text{ mJ/K}^2.\text{mol}$  ce qui conduit à un rapport  $\Delta C / \gamma_{el} \cdot T_c = 1.5$  soit une valeur très proche de la valeur BCS en couplage faible (1.43).

$\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$  n'est pas un composé à fermion lourd ( $\gamma_{el} = 65 \text{ mJ/mol.K}^2$ ). C'est un supraconducteur BCS en couplage faible avec un  $T_c$  de 1 K (Cf. figure VI.40). Un pic de cohérence révélateur d'une supraconductivité de type  $s$  a été vu par résonance quadrupolaire nucléaire sur le Sb [153]. En phase supraconductrice à basse température, la chaleur spécifique, le temps de relaxation  $1/T_1$  et la longueur de pénétration sont interpolables par une exponentielle. L'état de base de l'ion Pr dans  $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$  est un singulet  $\Gamma_1$ . Frederick et al. ainsi que Chia et al., qui ont mesuré la longueur

de pénétration dans la même série de composé [22], concluent à un changement par substitution en Ru de type de supraconductivité, de non conventionnelle médiée par des fluctuations magnétiques ou quadrupolaires (possible seulement lorsque le premier état excité du Pr est à basse énergie) à une supraconductivité conventionnelle. Ce scénario est soutenu par la théorie d'Hotta qui affirme que des fluctuations magnétiques persistent même à basse température lorsque  $\Delta_{CEF}$  est suffisamment faible. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'important changement de  $d\ln T_c/d\ln V$  sous pression peut aussi être attribué à un changement de type de supraconductivité passant d'une supraconductivité impliquant des fluctuations à basse pression à une supraconductivité classique à plus haute pression. Bien sûr, nous devons confirmer ces résultats et notamment mesurer  $T_c$  à plus haute pression pour pouvoir valider cette hypothèse.

Si ce scénario se révèle vrai, la double transition est assurément extrinsèque. En effet, si à haute pression la supraconductivité est conventionnelle médiée par des phonons, aucune levée de dégénérescence ne peut aboutir à une double transition supraconductrice. On devrait donc voir la double transition intrinsèque disparaître sous pression. Nous pouvons affirmer que l'hypothèse d'une double transition supraconductrice intrinsèque et une supraconductivité conventionnelle à haute pression sont incompatibles.

### Grüneisen :

A partir des mesures de Frederick et al. présentées figures VI.41(a) et VI.41(b) qui évaluent  $\gamma_{el}$  et  $\Delta_{CEF}$  en fonction de  $x$ , proportion de substitution en Ru dans  $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$ , nous estimons les variations volumiques relatives des différences énergies caractéristiques du système soit la température de Fermi  $T_F$ ,  $\Delta_{CEF}$  (Cf. figure VI.42). Nous y reportons également les variations volumiques des  $T_c$  obtenues par nos mesures sous pression.

Les variations des deux énergies caractéristiques  $T_F$  et  $\Delta_{CEF}$  sont grandes laissant à penser que ce composé est près d'une instabilité. Cependant, si l'on compare la variation volumique de  $T_{c1}$  calculées à partir des mesures de Frederick et al. et pour  $0 < x < 0.6$ , nous obtenons

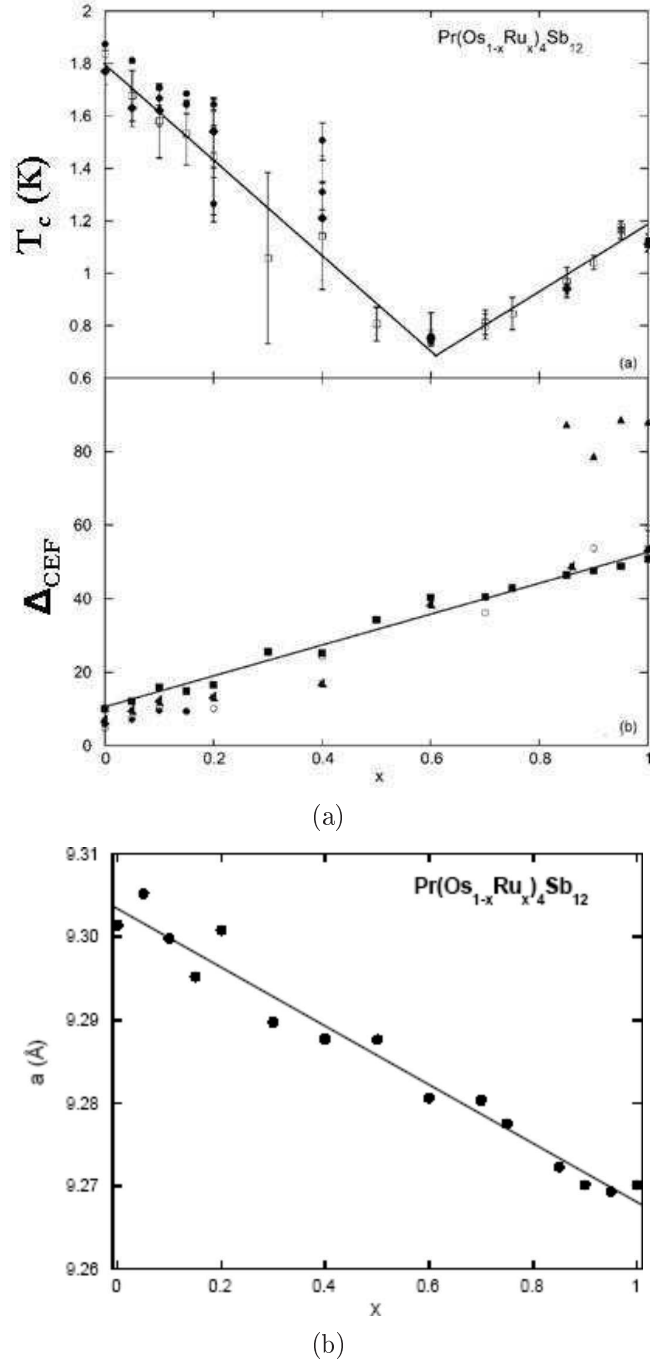
$$\frac{\partial T_{c1}}{\partial V} \sim 80$$

soit une valeur 5 fois plus grande que ce que nous mesurons directement sous pression. Les effets de la substitution en Ru sont donc bien plus grand que la simple application de pression.

Nous nous limitons donc à comparer l'allure des variations volumiques des énergies caractéristiques du système. On peut voir sur la figure VI.42 que la pression pour laquelle la variation volumique des  $T_c$  s'amortit est proche des pressions pour lesquelles les variations volumiques  $T_F$  et  $\Delta_{CEF}$  s'atténuent. Une seule énergie caractéristique pourrait donc gouverner ce système, les variations des  $T_c$  et de  $T_F$  donc la masse effective des quasi-particules pourraient être liées. De nouvelles mesures sous pression avec une analyse semi-quantitative de la chaleur spécifique, notamment du saut à la transition supraconductrice et de l'anomalie Schottky sous pression, devrait permettre de corroborer cette hypothèse.

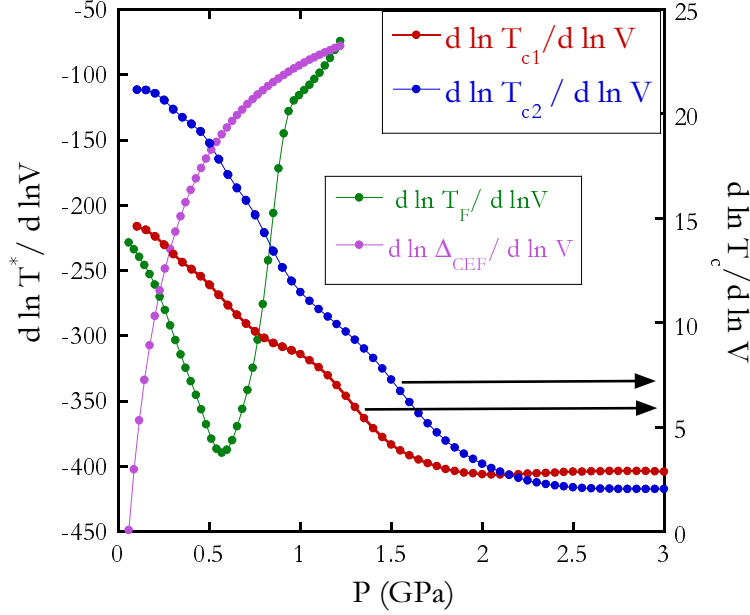
### Confrontation des résultats aux théories :

En ce qui concerne la double transition, Miyake et al. [109] supposent l'existence d'un couplage spin-orbite pour expliquer l'existence d'une double transition en chaleur spécifique robuste sous champ magnétique. Dans cette hypothèse, elle serait vraisemblablement aussi stable sous pression. Notre résultat n'écarte donc pas cette hypothèse.



**FIG. VI.41:** Résultats de Frederick et al [44] obtenus par une caractérisation de la série  $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$ . (a)  $T_c$  commence par diminuer avec la substitution en Ru,  $x$  puis augmente à partir de  $x = 0.6$ . Le gap  $\Delta_{\text{CEF}}$  augmente linéairement avec  $x$ . Nous pensons pouvoir rapprocher ce résultat et notre diagramme de phase sous pression, la substitution en Ru pouvant être équivalente à l'application d'une pression. Cf. texte pour des précisions. En suivant la ligne moyenne tracé par Frederick, nous évaluons la variation volumique relative de  $T_c$  à 90. Bien sûr des effets supplémentaires dus à la substitution seront responsables de l'écart avec notre résultat ( $\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V} = 18$ ).





**FIG. VI.42:** Variations volumiques des différentes énergies caractéristiques du système, à savoir la température de Fermi  $T_F$ , le gap entre les deux premiers niveaux de champ cristallin  $\Delta_{CEF}$  et les températures de transition supraconductrice  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ .

D'après la théorie développée par Hotta, la supraconductivité dans ce composé pourrait être médiée par des fluctuations magnétiques ([62], [63], [64]) apparaissant dans la région où  $\Delta_{CEF}$  est faible. Ainsi lorsque  $\Delta_{CEF}$  augmente ce qui est sûrement le cas sous pression, la supraconductivité non conventionnelle doit disparaître et laisser place à une supraconductivité médiée par des phonons.  $T_c$  doit diminuer avec la pression si celle-ci induit une augmentation de  $\Delta_{CEF}$ . Notre résultat n'infirme donc pas cette hypothèse. De même, l'hypothèse d'une supraconductivité médiée par des excitons [101] suppose aussi une disparition de la supraconductivité avec l'augmentation de  $\Delta_{CEF}$ . Cette hypothèse est donc toujours valable au regard de notre résultat.

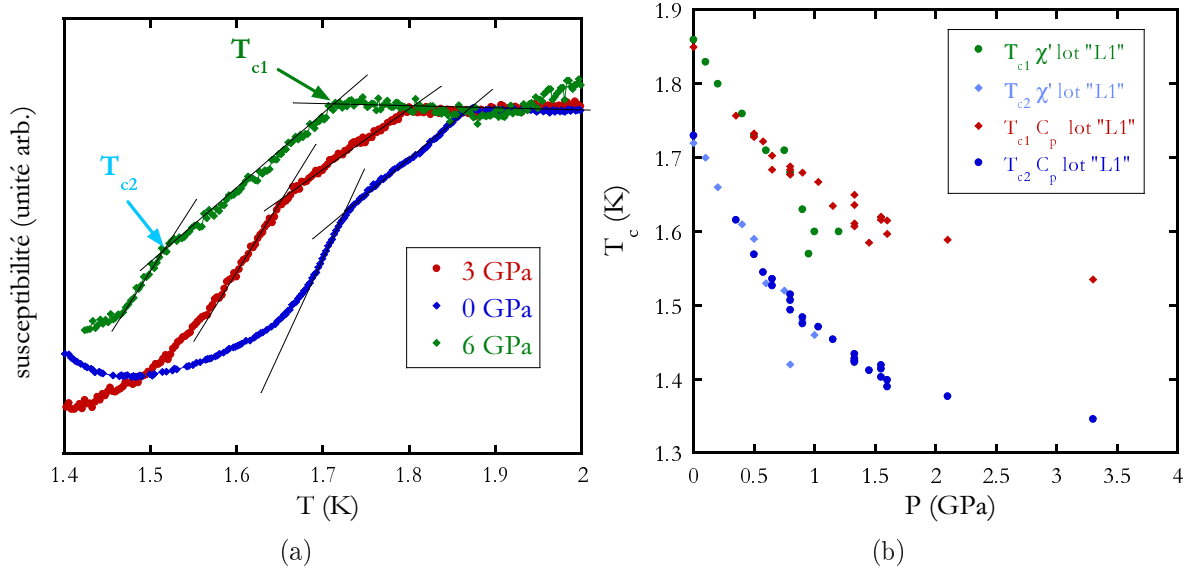
Une autre hypothèse proposée par Goremychkin et al. [50] serait que l'augmentation de  $T_c$  par rapport au composé au Lanthane ( $T_c = 0.74 \text{ K}$ ) serait due à la diffusion des électrons des paires de Cooper sur les électrons 4f du Pr par interaction quadrupolaire. En effet, celle-ci, contrairement à l'interaction magnétique qui détruit les paires de Cooper, conserve la symétrie par renversement du temps et donc renforce la formation des paires [45]. Les deux effets sont présents et l'importance de chacun dépendra de celle des éléments de matrice dipolaire et quadrupolaire. Pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , c'est entre  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4^{(1)}$  que l'élément de matrice dipolaire est le plus grand soit pour un gap en énergie de 130 K avec un effet faible alors que l'élément quadrupolaire entre  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4^{(2)}$  prédomine avec un gap en énergie faible de  $\sim 8 \text{ K}$ . La configuration est donc favorable à une augmentation de  $T_c$  par diffusion quadrupolaire inélastique.

A pression nulle, nous avons  $\Delta_{CEF}/2T_{c0} \sim 10.8$  où  $T_{c0}$  est la température de transition supraconductrice du composé au lanthane. Or l'augmentation de  $T_c$  par la diffusion quadrupolaire inélastique est optimum pour  $\Delta_{CEF}/2T_c \sim 10$  [45]. Si comme nous le pensons  $\Delta_{CEF}$  augmente sous pression,  $\Delta_{CEF}/2T_c$  augmente aussi et d'après [45], l'effet de la diffusion inélastique quadrupolaire sur  $T_c$  doit s'affaiblir et  $T_c$  doit diminuer. Quant à la diffusion inélastique magnétique, elle doit affecter  $T_c$  d'autant moins que  $\Delta_{CEF}$  est grand. C'est donc qualitativement en accord avec nos résultats sous pression. L'effet de la variation du peuplement thermique du niveau excité  $\Gamma_4^{(2)}$  avec

la pression va dans le même sens. En effet, la diffusion élastique magnétique sur l'état  $\Gamma_4^{(2)}$  a aussi un effet de brisure de paires (la diffusion élastique quadrupolaire n'a pas d'effet) et plus le niveau excité sera peuplé plus important sera cet effet. Quand  $\Delta_{CEF}$  augmente, le peuplement à  $T_c$  de  $\Gamma_4^{(2)}$  diminue et donc l'effet de brisure de paires par diffusion élastique magnétique est réduit.

Une analyse quantitative plus poussée en tenant compte de tous ces effets serait nécessaire pour voir si cette hypothèse peut rendre compte du changement de variation des  $T_c$  au dessus de 1.5 GPa

**Diagramme de phase sous pression du lot "L1" :**



**FIG. VI.43:** (a) : Susceptibilité alternative d'un ensemble d'échantillons du lot "L1" sous pression. Les critères de détermination des  $T_c$  sont explicités (b) : Diagramme de phase sous pression établi à partir d'une mesure de susceptibilité alternative sur un ensemble d'échantillons du lot "L1" et par une mesure de  $C$  sur le même lot. Les mesures concordent.

Par une mesure de susceptibilité ac sous pression, nous avons vérifié le diagramme de phase de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sous pression jusqu'à 1 GPa sur un échantillon du même lot. La figure VI.43(a) montre la susceptibilité ac d'un ensemble d'échantillons du lot "L1" pour différentes pressions. La transition  $T_{c2}$  est marquée par un changement de pente. Les croisements entre les droites donnent les critères pour  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ . La figure VI.43(b) présente le diagramme de phase obtenu avec en comparaison celui que nous avons dessiné avec une mesure de  $C$ . Les résultats concordent bien jusqu'à 0.7 GPa confirmant les pentes à basse pression : nous avons ici  $dT_{c1}/dP = -0.245$  K/GPa et pour  $T_{c2}$   $dT_{c2}/dP = -0.30$  K/GPa.

**Bilan** : Les mesures de calorimétrie alternative sous pression d'un échantillon présentant une double transition montrent que les deux transitions supraconductrices  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  se comportent de façon distincte à basse pression mais comparable au-dessus de 1 GPa. Ainsi, nous ne pouvons pas conclure sur la nature intrinsèque de la double transition.

Les températures de transition supraconductrice diminuent avec la pression. Une caractéristique étonnante de notre diagramme de phase est le changement de la pente  $dT_c/dP$  sous pression. La variation relative des  $T_c$  avec le volume de la maille chute d'un facteur 7 entre  $P_{\text{ambiante}}$  et  $P \geq 2 \text{ GPa}$ . Cela semble lié à l'augmentation de  $\Delta_{CEF}$  qui apparaît sûrement sous pression : la pression nous éloigne des instabilités magnétiques ou quadrupolaires qui ne sont possibles que pour de faibles valeurs de  $\Delta_{CEF}$ . Plus précisément nous proposons l'hypothèse, déjà avancée par Frederick et al. [43], [44] lors de l'étude de la supraconductivité dans les composés  $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$ , que, par application de la pression, seule la supraconductivité médiée par des phonons subsiste et que le mécanisme impliquant des fluctuations magnétiques ou quadrupolaires soit détruit.

## VI.7 Review and discussion of the double superconducting transition of $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$ : origin of the double transition

De nombreux groupes de recherche au Japon, aux Etats-Unis, en Allemagne et en France ont observé la double transition supraconductrice de  $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$ . Ces deux transitions sont des transitions supraconductrices puisque, comme nous l'avons vu par des mesures de susceptibilité, un volume important des échantillons exclut le champ magnétique dès  $T_{c1}$  et ce volume augmente à  $T_{c2}$ .

Les températures de transition ainsi que l'écart entre elles sont des caractéristiques stables pour plusieurs de nos lots et pour des lots mesurés par d'autres groupes. Nos caractérisations  $\rho$ ,  $C$ ,  $\chi_{ac}$  ont permis de montrer qu'elles apparaissent dans les meilleurs échantillons. La double transition est donc une caractéristique robuste qu'elle soit d'origine intrinsèque ou extrinsèque.

Pour répondre à la question de l'origine de la double transition, nous avons caractérisé de nombreux échantillons et nous avons établi les diagrammes de phase supraconducteurs sous champ magnétique et sous pression. Bien que la double transition n'apparaisse que dans les meilleurs échantillons au regard du  $RRR$ , de la largeur des transitions, du saut en  $C$ , nos observations tendent à prouver qu'un facteur extrinsèque en serait responsable.

- Premièrement parce que deux échantillons bruts n'ayant que la phase basse température ( $T \leq T_{c2}$ ) ont été trouvés. Le meilleur de ces deux échantillons a été caractérisé. Il ressort que son saut en  $C$ ,  $\Delta C/C$ , est équivalent à la somme des deux sauts pour les échantillons à double transition, que sa transition supraconductrice est la plus étroite. Pourtant, tout ne concorde pas à dire que cet échantillon est le meilleur : son  $T_c$  est inférieur au meilleur  $T_{c2}$  de 2% et son  $RRR$  est affaibli de 30% par rapport au meilleur  $RRR$ . Nous pensons qu'une mesure de la  $C$  en valeur absolue pourra permettre de conclure définitivement.
- Deuxièmement parce qu'en ponçant un échantillon qui, vraisemblablement, arborait initialement une double transition, la transition à  $T_{c1}$  a disparu pour laisser place à une unique transition avec un saut en  $C$ ,  $\Delta C/C$ , au moins égale à la somme des deux sauts pour les échantillons à double transition. De plus nous savons par une mesure de conductivité thermique que le ponçage n'a pas induit une quantité suffisante de défauts pouvant expliquer la disparition de la première phase.
- Troisièmement parce que, en mesurant de tous petits échantillons, une large distribution du rapport des sauts en  $C$  est observée.
- Enfin, nous reportons une similarité des comportements des deux transitions sous  $H$  et sous  $P$  (à partir de 1 GPa)

Finalement, le dernier argument en faveur d'une double transition supraconductrice intrinsèque pourrait être la différence de comportement des deux transitions à basse pression de plus de 20%. Mais il n'est pas exclu que cette différence naisse de la présence de contraintes dans l'échantillon (peut-être dues à des lacunes en Pr).

Si nous continuons à penser que cette double transition supraconductrice est intrinsèque, il faut supposer que la phase à haute température ( $T_{c2} \leq T \leq T_{c1}$ ) est plus fragile que la deuxième phase pour pouvoir expliquer l'existence des échantillons à une transition à  $T_{c2}$ . Mais alors, il est difficile d'expliquer l'apparition de la supraconductivité dès  $T_{c1}$  pour les plus mauvais échantillons et cela n'est pas en accord avec les mesures de conductivité thermique qui donnent un terme résiduel à basse température plus grand pour un échantillon qui transite à  $T_{c1}$  et un terme résiduel plus faible pour un échantillon qui transite à  $T_{c2}$ .

### Origine extrinsèque de la double transition :

*Nous penchons donc plutôt en faveur d'une origine extrinsèque.* La première question qui surgit

alors est : Quelle est la phase pure ? Celle qui transite à  $T_{c1}$  ? Ou celle qui transite à  $T_{c2}$  ?

La présence de défauts fait diminuer  $T_c$  et il serait donc naturel de penser que la transition à  $T_{c2}$  est due à une partie de l'échantillon comportant plus de défauts. Cependant plusieurs arguments montrent que c'est  $T_{c2}$  qui serait la température de transition supraconductrice intrinsèque et que  $T_{c1}$  serait due à des problèmes d'homogénéité des échantillons. En effet, la transition à  $T_{c2}$  est *toujours* la plus étroite. Nous n'avons jamais pu isoler une phase avec une transition à  $T_{c1}$  (dès qu'un échantillon transite à  $T_{c1}$ , la largeur de la transition est supérieure à  $T_{c1} - T_{c2}$ ) alors que nous avons pu isoler à trois reprises une phase qui transite à un  $T_c$  équivalent à  $T_{c2}$ .

La deuxième question qui apparaît ensuite est l'origine de cette phase à  $T_{c1}$  dont le stabilité avec la qualité des échantillons est étonnante. Nous pouvons éliminer l'hypothèse de deux phases différentes avec deux types de supraconductivité différentes principalement parce que les deux supraconductivités se comportent identiquement sous  $H$  et sous  $P$ .

Faisons une liste non exhaustive des origines extrinsèques possibles de la double transition :

- présence de plans de macles

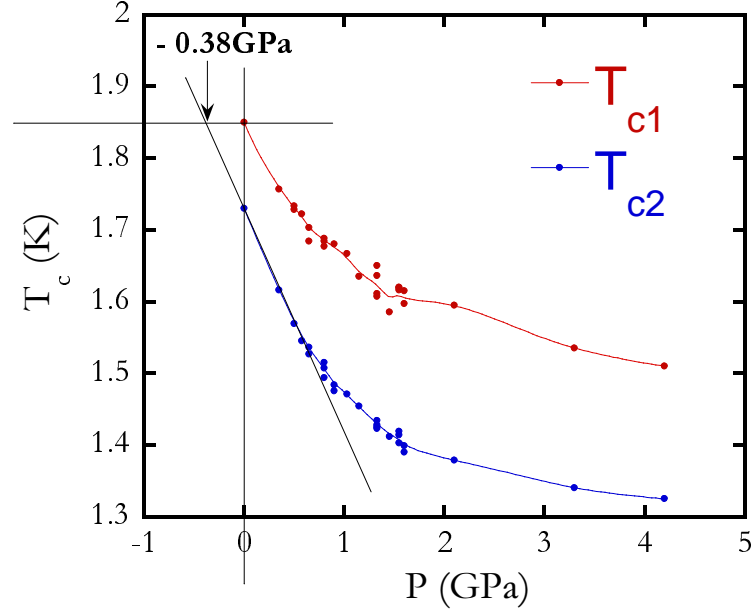
L'augmentation de  $T_c$  et l'apparition d'un deuxième saut en  $C$  à un  $T_c$  plus élevé sont discutés par Abrikosov dans [2] (p.489). Il utilise cette hypothèse pour expliquer la présence d'une double transition supraconductrice dans un supraconducteur haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Cf. thèse de E. Janod [71]). La supraconductivité se développe aux abords des plans de macle et pourrait provenir de la présence de phonons d'un type spécial et/ou d'une diminution de la répulsion coulombienne près des plans. Cependant, l'existence de plan de macles n'a jamais été reportée pour les skutterudites.

- contrainte interne

Il est difficile d'imaginer des transitions supraconductrices si étroites.

- présence de lacunes en praséodyme

La difficulté à remplir les cages en  $X$  dans les skutterudites remplies  $\text{RT}_4\text{X}_{12}$  a déjà été reportée [10]. Nous pensons que notre composé,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , pourrait aussi avoir un taux de remplissage différent de 100%, c'est à dire que nos échantillons auraient la formule  $\text{Pr}_{1-x}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ . La coexistence d'une phase remplie et d'une phase partiellement remplie est possible du fait d'un relativement faible changement du paramètre de maille entre les deux phases. Si donc nos échantillons comportent des lacunes en Pr, les atomes autour de ces lacunes ressentiront une pression négative et, d'après notre diagramme de phase supraconducteur sous pression,  $T_c$  sera augmentée. Ainsi, de  $T_{c2}$  intrinsèque nous pourrions obtenir  $T_{c1}$  extrinsèque plus élevée. En se basant sur les mesures sous pression, il faudrait une pression interne de -0.38 GPa pour rejoindre  $T_{c1}$  mesurée (Cf. figure VI.44). Toujours en prenant le module d'élasticité volumique (bulk modulus) de  $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$  soit 111 GPa, cette pression interne correspond à un changement de volume de 0.33%. Cette valeur est faible en comparaison avec le changement de volume qu'induit le remplissage : par exemple, entre  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  et entre  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{CeFe}_3\text{Sb}_{12}$  des augmentations de volume de 2.8% [84] et 3.3% [10] respectivement sont reportés. Cette pression interne n'est donc pas au-delà de la "flexibilité" de notre composé. Dans ce scénario, on peut penser que les échantillons à transition large ne contiennent pas de zone étendue ( $l \geq \xi_0$ ) ayant un remplissage 100% mais plutôt un gradient de remplissage. Les échantillons à double transition pourraient comporter différents volumes d'une phase complètement remplie complétée par une phase partiellement remplie, ce qui expliquerait les disparités du rapport des deux sauts en  $C$ . Pour trancher sur ce scénario, une étude systéma-



**FIG. VI.44:** *Evaluation de la pression interne négative due aux lacunes en Pr nécessaire pour obtenir  $T_{c1}$  mesurée à partir de  $T_{c2}$  supposée intrinsèque.*

tique avec une connaissance du taux de remplissage est nécessaire. Nous avons sélectionné 3 petits cristaux "L1-5" qui a une seule transition étroite, "L3-2" qui a une double transition avec deux sauts en  $C$  équivalents et "L1-3" qui a une double transition avec un saut en  $C$  à  $T_{c1}$  plus petit. Des mesures de diffraction de rayon-X sont en cours, les premiers résultats à 300 K donnent un taux de remplissage du site Pr de 0.965(7) pour l'échantillon a une transition "L1-5" et 0.89(1) pour "L1-3". Ainsi, notre hypothèse pourrait s'avérer vraie : la double transition apparaît lorsque le taux de remplissage diminue. Comme nous l'avons déjà dit section V.1-c, ces résultats sont à confirmer à basse température mais également sur d'autres cristaux comme "L3-2".

#### Autres points à éclaircir :

Si la phase qui transite à  $T_{c1}$  est d'origine extrinsèque, il nous faut expliquer la stabilité de  $T_{c1}$  pour tous les échantillons (Cf. figure VI.17). Il faudrait qu'une composition, un certain taux de remplissage avec un  $T_c$  égal à  $T_{c1}$  soit stable. Il est possible d'imaginer qu'au-delà d'un certain pourcentage de lacunes, la supraconductivité soit détruite,  $T_{c1}$  correspondrait alors à l'optimal associé à ce taux de lacunes.

La mesure récente de la chaleur spécifique de l'échantillon "L2-3" (Cf. figure VI.6(b)) amène quelques questionnements : cet échantillon a une double transition étroite avec un large saut à  $T_{c2}$  et  $T_{c1}$  "habituel" de 1.85 K mais  $T_{c2}$  affaibli à 1.535 K. Dans notre hypothèse, la diminution de  $T_{c2}$  intrinsèque est imputable à la présence de défauts. *Pourquoi  $T_{c1}$  serait-elle moins affecté par la présence de défauts que  $T_{c2}$  ?* La dépendance de  $T_{c2}$  vis à vis des échantillons et leur qualité donne une indication (à confirmer) de la nature non conventionnelle de la supraconductivité de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

# The upper critical field $H_{c2}$ of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

*Nous analysons le second champ critique  $H_{c2}(T)$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Nous présentons d'abord les différents phénomènes agissant sur la ligne  $H_{c2}(T)$ . Un ajustement par un modèle à deux bandes, les deux bandes se différenciant par la masse effective de leurs quasi-particules, en coupage fort est proposé. Il reproduit très bien toute la ligne champ-température y compris la petite courbure positive à bas champ qui provient de l'existence de ces deux bandes (Cf. figures VII.4(a) et VII.4(b), p. 142). Depuis, la présence de la supraconductivité dans une bande à quasi-particules légères a été confirmée par conductivité thermique [131]. En testant la limite paramagnétique, nous montrons que le spin des paires de Cooper est dans l'état singulet (Cf. figures VII.4(a) et VII.5, p. 143).*

## Chapitre VII

# The upper critical field $H_{c2}$ of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

Nous étudions dans ce chapitre le second champ critique  $H_{c2}$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Pour en expliquer l'allure nous prendrons en compte la limite orbitale et la limite paramagnétique, les deux mécanismes brisant les paires de Cooper et amenant à la disparition de la supraconductivité. L'effet de la présence de plusieurs bandes de conduction sera également inclu dans le calcul et permettra d'expliquer la courbure positive à bas champ de  $H_{c2}(T)$ . Nous verrons que la limite paramagnétique joue bien son rôle de brisure de paires de Cooper et nous conclurons sur la parité des paires de Cooper.

Dans un premier temps, nous donnerons les premiers éléments pour comprendre chaque phénomène agissant sur le second champ critique.

### VII.1 Analysis of $H_{c2}(T)$

#### VII.1-a Orbital limit

Le second champ critique  $H_{c2}$  est déterminé par une limite paramagnétique et une limite orbitale (en référence, nous conseillons un article de vulgarisation scientifique [15]). Cette dernière peut se comprendre de deux façons :

- les paires de Cooper sont brisées lorsque la force de Lorentz  $F_l \sim e \cdot v_F \cdot H_a$ , où  $v_F$  est la vitesse de Fermi qui s'applique sur une paire de Cooper, dépasse la force d'attraction  $\Delta_s/\xi_0$ . La force de Lorentz dépend évidemment de la vitesse des électrons et nous voyons déjà ici que la limite orbitale sera fonction de  $v_F$  et donc de  $m^*$  ( $H_a \sim \Delta_s/\xi_0 \cdot e \cdot v_F \sim \Delta_s^2/\hbar \cdot e \cdot v_F^2$ ).
- le supraconducteur devient normal lorsque les vortex envahissent complètement l'échantillon, soit lorsque la distance entre deux vortex  $n_L^{-1/2}$ , où  $n_L$  est la densité de vortex, atteint la valeur  $\xi$ . Le calcul se basant sur la théorie de Ginzburg-Landau (Cf. [77], p.43) donne :

$$H_{c2}^{orb}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (\text{VII.1})$$

La longueur de cohérence est proportionnelle à la taille des paires de Cooper  $\xi_0$ , qui est elle-même proportionnelle à la vitesse de Fermi :

$$\xi(T) = 0.74 \cdot \frac{\xi_0}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}}$$



où

$$\xi_0 = 0.18 \cdot \frac{\hbar \cdot v_F}{k_B \cdot T_c} = 0.18 \cdot \frac{\hbar \cdot k_F}{m^* \cdot k_B \cdot T_c}$$

Il apparaît que  $H_{c2}^{orb}$  varie linéairement en  $T$  près de  $T_c$  et que la pente initiale est augmentée dans les composés à fermions lourds d'un facteur  $(m^*/m)^2$  : dans les composés à fermions lourds, la limite orbitale est très élevée, malgré un  $T_c$  bas. Grâce à cette haute valeur de  $H_{c2}^{orb}$ , il est possible d'observer, dans les composés à fermions lourds, le deuxième mécanisme qui brise les paires de Cooper : la limite paramagnétique.

### VII.1-b Paramagnetic limit

Egalement appelée limite de Pauli, la limite paramagnétique va diminuer le deuxième champ critique  $H_{c2}$ . Pour les supraconducteurs de type s ou d, les paires de Cooper sont constituées de deux électrons de spins opposés. Le champ appliqué va conduire, par effet Zeeman, à une levée de dégénérescence en énergie pour les deux électrons de la paire. Lorsque cet écart en énergie devient de l'ordre de grandeur du gap supraconducteur  $\Delta_s$ , la paire est brisée soit :

$$H_p \sim \frac{\Delta_s}{\mu_B} \quad (\text{VII.2})$$

Un calcul plus précis conduit à

$$H_p(T \rightarrow 0) = 1.85 \cdot T_c \quad (\text{VII.3})$$

où  $H_p$  est en Tesla et  $T$  en Kelvin. Cette limite ne dépend pas de la masse effective des quasi-particules, elle peut être plus petite que la limite orbitale pour les composés à fermions lourds. Si tel est le cas, nous concluons que l'appariement des paires de Cooper est singulet car la limite paramagnétique est la plupart du temps non effective lorsque les paires de Cooper se trouvent dans un état de spin triplet.

Le paramètre caractéristique de la limite paramagnétique est le facteur gyromagnétique  $g$ , "plus  $g$  est grand plus il sera facile par l'action d'un champ magnétique de retourner le spin de l'électron".  $g$  vaut 2 pour les électrons libres mais peut être différent de 2 dans les composés à électrons fortement corrélés à cause des interactions entre électrons, du couplage spin-orbite, voire à cause d'effets d'échange avec les ions localisés qui conduisent à un  $g$  "effectif" pour la limite paramagnétique.

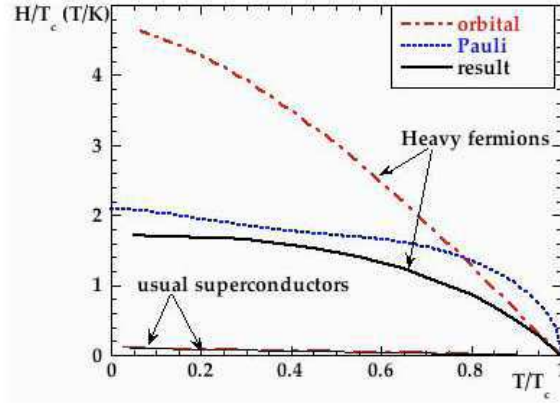
A bas champ, c'est toujours la limite orbitale qui prévaut car la limite paramagnétique prévoit une pente infinie de  $H_{c2}$  près de  $T_c$ .

Le schéma VII.1 explicite les différentes limites de  $H_{c2}(T)$  que nous venons d'expliquer.

### VII.1-c Strong coupling

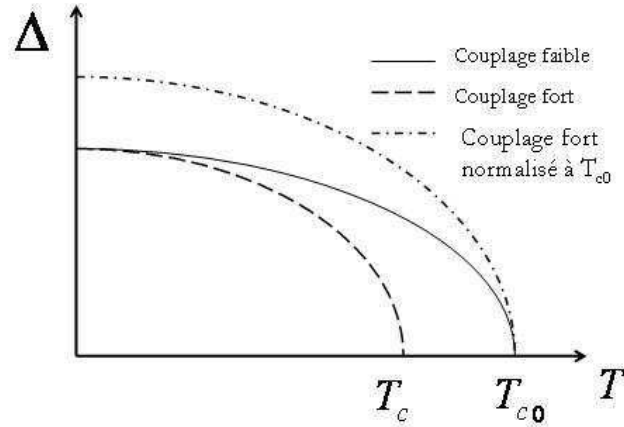
La théorie BCS a été étendue par Eliashberg pour prendre en compte les propriétés des supraconducteurs en couplage fort, i.e. lorsque les électrons sont fortement couplés aux phonons thermiques. Les phonons virtuels (i.e. la polarisation du réseau) sont eux à l'origine de l'appariement des électrons en paire, mais les phonons thermiques, qui introduisent du désordre, peuvent affaiblir la supraconductivité.

Lorsque l'énergie caractéristique de la supraconductivité  $k_B T_c$  n'est plus négligeable devant l'énergie caractéristique des phonons thermiques à savoir  $\hbar \cdot \omega_D$ , où  $\omega_D$  est la fréquence de Debye, la supraconductivité est affaiblie près de  $T_c$  et la nature même des quasi-particules en phase normale est affectée : le temps de vie des quasi-particules  $\tau_e$  pour un électron d'énergie  $k_B \cdot T_c$  vaut typiquement  $\tau_e \sim 10^{-10} \text{ s}$  (dans le plomb (en couplage fort)) au lieu de  $10^{-6} \text{ s}$  pour l'aluminium (en couplage faible).



**FIG. VII.1:** Schéma explicitant  $H_{c2}(T)$  pour un supraconducteur classique et pour un supraconducteur à fermions lourds. Les limites orbitale et paramagnétique sont représentées. Cette dernière n'a pas d'impact sur  $H_{c2}(T)$  des supraconducteurs classiques mais peut avoir un effet sur les composés à fermions lourds qui ont une limite orbitale très élevée.

Un des effets physiques du couplage fort est décrit très schématiquement sur la figure VII.2, qui représente le gap supraconducteur en fonction de la température en couplage faible et fort. A basse température, les phonons thermiques disparaissent, nous sommes en couplage faible et le rapport  $\Delta_s/k_B \cdot T_c$  est supérieur au rapport BCS (1.76) valable en couplage faible. Autrement dit, si on appliquait la formule de couplage faible, on déduirait de  $\Delta_s$  une valeur de température caractéristique  $T_{c0}$  supérieure au "vrai"  $T_c$ . Et en effet, lorsque  $T$  augmente, les interactions entre électrons et phonons thermiques affaiblissent la supraconductivité, conduisant à une diminution de  $T_c$  :  $T_{c0} \Rightarrow T_c$ . A même  $T_c$ , le supraconducteur en couplage fort aura un gap supraconducteur à basse température plus grand que le supraconducteur en couplage faible.



**FIG. VII.2:** Schéma du gap supraconducteur en fonction de la température en couplage faible, en couplage fort où le gap est inchangé à basse température mais devient nul à plus basse température.  $T_c \Rightarrow T_{c0}$ . Pour obtenir la même température de transition supraconductrice apparente, le gap en couplage fort sera plus grand à basse température.

On explique de même le fait que la limite paramagnétique est plus élevée en couplage fort par rapport au vrai  $T_c$ . C'est aussi le même raisonnement pour le saut en chaleur spécifique  $\Delta C/\gamma_{el} \cdot T_c$ .

L'intensité du couplage est caractérisée par la grandeur  $\lambda$  de l'ordre de  $N(E_F) \cdot V_p$ , où  $V_p$  est le potentiel de l'appariement. On considère généralement que si  $\lambda$  est supérieur à 1, nous sommes en régime de couplage fort (dans le plomb,  $\lambda \sim 1.5$ ). Pour un supraconducteur en couplage faible (aluminium),  $\lambda \leq 0.3$ .

Pour une revue complète sur le sujet, nous conseillons la lecture de l'article de Carbotte [20].

### VII.1-d Coulomb repulsion

La répulsion de Coulomb entre les deux électrons de la paire de Cooper conduit à l'ajout d'un potentiel répulsif  $V_c$  jusqu'à une fréquence de coupure  $\omega_c$  au potentiel attractif  $V_p$  à l'origine de l'appariement des électrons (Cf. [77], p.240). On pose  $\mu = N(E_F) \cdot V_c$  caractérisant la répulsion de Coulomb.

Avec  $\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(\omega_c/\omega_D)}$  où  $\omega_D$  est la fréquence de coupure de  $V_p$ ,

$$k_B \cdot T_c = 1.13 \cdot \hbar \cdot \omega_D \cdot e^{-1/\lambda - \mu^*}$$

au lieu de

$$k_B \cdot T_c = 1.13 \cdot \hbar \cdot \omega_D \cdot e^{-1/\lambda}$$

dans la théorie BCS classique.

La température de transition est donc réduite par la répulsion coulombienne.  $\mu^*$  est difficile à calculer même dans les métaux simples et reste souvent un paramètre ajustable. Les valeurs typiques sont cependant  $\mu^* \sim 0.1$  à  $0.15$ .

### VII.1-e Multi-band superconductivity

Pour ajuster  $H_{C2}(T)$  de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , nous avons pris en compte la présence de plusieurs bandes de conduction. Le potentiel d'interaction supraconducteur peut alors varier d'une bande à l'autre et un couplage inter-bande va également apparaître [142]. En seconde quantification, pour seulement deux bandes et pour un supraconducteur de type s, l'hamiltonien devient :

$$H = \sum_{i=1}^2 \sum_{k_i, \sigma} \epsilon_{k_i} c_{k_i \sigma}^\dagger c_{k_i \sigma} + \sum_{k_1, k'_1} V_{k_1 k'_1} c_{k_1 \uparrow}^\dagger c_{-k_1 \downarrow}^\dagger c_{-k'_1 \downarrow} c_{k'_1 \uparrow} + \sum_{k_2, k'_2} V_{k_2 k'_2} c_{k_2 \uparrow}^\dagger c_{-k_2 \downarrow}^\dagger c_{-k'_2 \downarrow} c_{k'_2 \uparrow} + \sum_{k_1, k_2} (V_{k_1 k_2} c_{k_1 \uparrow}^\dagger c_{-k_1 \downarrow}^\dagger c_{-k_2 \downarrow} c_{k_2 \uparrow} + h.c.) \quad (\text{VII.4})$$

où  $V_{k_i k'_i}$  sont les contributions intra-bandes au couplage et  $V_{k_i k_j}$  sont les contribution inter-bandes.

Cet hamiltonien conduit à une équation auto-consistante pour chaque gap  $\Delta_i$  de la bande i, qui dépend aussi de  $\Delta_j$  et évidemment des couplages inter et intra-bandes ainsi que de la densité d'état au niveau de Fermi dans chaque bande (Cf. [77], p. 243).

La constante de couplage  $\lambda$  sera alors remplacée par une matrice  $(\lambda_{ij})$  constituée d'éléments  $\lambda_{ij}$  qui décrivent la diffusion des électrons de la bande i vers la bande j par les excitations responsables de l'appariement.

$$\lambda_{ij} = V_{ij} \cdot N_j \quad (\text{VII.5})$$

où  $V_{ij}$  est le potentiel de diffusion de la bande i vers la bande j (via les phonons par exemple) et  $N_j$  est la densité d'état dans la bande j. Pour simplifier, le coefficient  $\mu^*$  caractéristique de la répulsion de Coulomb peut être pris sous la forme  $\mu_{ij}^* = \delta_{ij} \mu^*$  [103].

Dans le cas improbable où  $V_{12} = V_{21} = 0$ , chaque bande aura sa propre température de transition supraconductrice. Lorsque les deux bandes sont couplées, une seule transition supraconductrice existe. Dès que la supraconductivité apparaît dans une bande, elle est induite dans l'autre. La température supraconductrice en théorie BCS à deux bandes (en couplage faible) est donnée par le relation habituelle BCS :

$$k_B \cdot T_c \propto \hbar \cdot \omega_D \cdot e^{-1/\lambda_{eff}} \quad (\text{VII.6})$$

où  $\lambda_{eff}$  est la plus grande valeur propre de la matrice  $(\Lambda_{ij})$ . Pour comparer la température de transition  $T_c$  dans le cas de plusieurs bandes avec celle dans le cas d'une seule bande, la littérature donne au moins deux approches. Nicol et al. [111] comparent  $T_c$  avec  $T_c^{00}$ , où  $T_c^{00}$  est calculée en posant  $\lambda_{12} = \lambda_{22} = \lambda_{21} = 0$ , ne conservant donc la supraconductivité que dans la bande 1 sans se soucier de la densité d'état et du couplage qui existaient dans la bande 2. Alors, selon les valeurs des  $\lambda_{ij}$ ,  $T_c$  peut être plus grande ou plus petite que  $T_c^{00}$ . Mazin et al. [103] ont une approche différente : ils estiment la température supraconductrice à une bande en faisant une moyenne pondérée des  $\lambda_{ij}$ , soit  $\bar{\lambda} = \sum_{ij} N_i \Lambda_{ij} N_j / N$  et  $T_c$  pour une bande sera déterminée par l'équation VII.6 en remplaçant  $\lambda_{eff}$  par  $\bar{\lambda}$ . Physiquement, cette moyenne permet de conserver la chaleur spécifique. On peut montrer que  $\bar{\lambda} \leq \lambda_{eff}$  et donc que la température de transition est toujours augmentée par la présence de deux bandes. Nicol et al. [111] calculent également de nombreuses propriétés comme le gap supraconducteur rapporté à  $T_c$ , le saut en chaleur spécifique, tout cela dans le cadre d'un supraconducteur à deux bandes en couplage fort. Ce modèle multi-bande est surtout utilisé pour prendre en compte l'influence de l'anisotropie du gap supraconducteur  $\Delta_s(\vec{k})$  sur l'interaction électron-phonon et la vitesse de Fermi. Il a également trouvé une application importante pour expliquer les propriétés du composé  $\text{MgB}_2$ .

## VII.2 The model

En plus de rendre compte de la limite orbitale et paramagnétique, notre calcul de  $H_{c2}(T)$  a pour but d'expliquer la petite courbure initiale positive près de  $T_c$  (Cf. figure VII.4(a)).

Cette courbure a été systématiquement observée, pour tous les échantillons et toutes les techniques utilisées pour déterminer  $H_{c2}(T)$  ( $\rho$ ,  $\chi$  and  $C_p$ ) [9, 70, 150, 60]. Nos résultats obtenus sur les échantillons "L1-1" en  $C$  et "L1-5" en  $\rho$  sont en accord avec les autres résultats publiés. Nous la considérons donc comme intrinsèque. Une telle courbure positive intrinsèque a déjà été observée dans  $\text{MgB}_2$  [16] bien connu pour son caractère multi-bande ou dans les borocarbures comme  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  and  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [137].

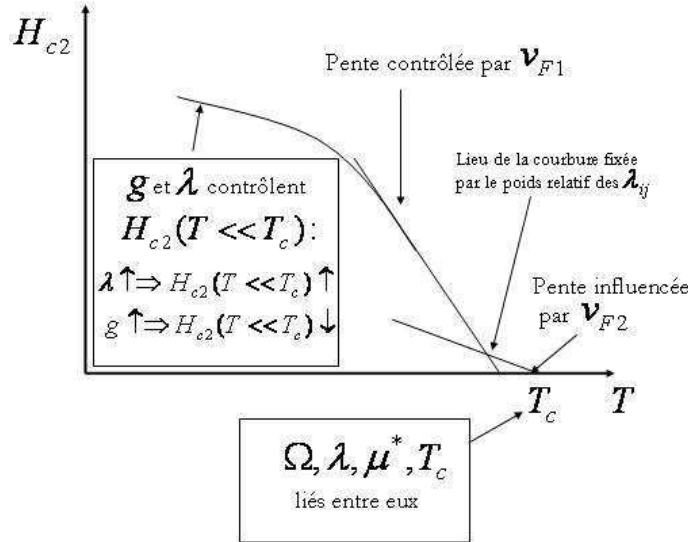
Nous proposons donc une explication à cette courbure basée sur la dépendance des couplages  $\lambda_{ij}$  selon les bandes de la surface de Fermi de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Nous nous limitons à un modèle à deux bandes (Cf. [119]) qui suffira à donner un résultat probant quantitatif.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les paramètres du modèle à plusieurs bandes pour calculer  $H_{c2}(T)$  sont les constantes de couplages intra et inter-bandes ainsi que la densité d'état sur chaque bande qui sont liées aux vitesses de Fermi dans chaque bande. Nous avons vu qu'à bas champ, c'est la limite orbitale qui détermine  $H_{c2}(T)$  et que plus la masse effective des quasi-particules est petite (soit plus grande est sa vitesse de Fermi), plus la pente de  $H_{c2}$  à  $T_c$  est petite. La courbure positive que nous observons s'explique donc si le couplage est le plus fort dans la bande comportant des quasi-particules lourdes (cette bande domine donc la supraconductivité et détermine principalement  $T_c$  et le large  $H_{c2}$ ) avec une légère augmentation de  $T_c$  due au couplage inter-bandes avec la bande comportant des quasi-particules légères (la pente initiale est donc plus faible que si la bande légère était absente, voir [137]).

Les mesures de Haas-van Alphen [140] montrent la présence d'au moins 3 bandes pour la surface de Fermi mais, en l'absence d'une connaissance précise de l'interaction à l'origine de la supraconductivité, un modèle complet serait irréaliste car comportant un trop grand nombre de paramètres ajustables. Un modèle à deux bandes est suffisant pour rendre compte de la physique du phénomène. Dans notre modèle, la bande 2 correspondra à la bande légère ( $\beta$ ) détectée par les mesures de-Haas van Alphen, et la bande 1 sera la bande lourde qui comporte la plus grande densité d'état. En effet, les mesures de Haas-van Alphen sur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  [140] révèlent la présence de quasi-particules légères (bande  $\beta$ ) et de quasi-particules plus lourdes (bande  $\gamma$ ). Les quasiparticules les plus lourdes n'ont pour l'instant été vues que par des mesures thermodynamiques ( $C$  et  $H_{c2}$ ).

Concrètement, pour prendre en compte tous les phénomènes décrits ci-dessus, dont la présence de plusieurs bandes, nous avons utilisé un modèle d'Eliashberg à deux bandes en limite propre avec un spectre de phonons d'Einstein (de fréquence  $\Omega$ ) (Cf. [119] et [105] pour les équations complètes). Un logiciel mis au point par J.-P. Brison a été utilisé.

Nos résultats ne dépendent pas et donc ne concluent pas sur la nature du mécanisme de paire, qui pourrait être plus exotique que le mécanisme électron-phonon habituel. Le schéma VII.3 explicite les implications de chaque paramètre  $\lambda, \Omega, \mu^*, g, v_{Fi}, T_c$  sur la forme et la valeur de  $H_{c2}$ . Le poids relatif des  $\lambda_{ij}$  va fixer le lieu de la courbure, les vitesses de Fermi vont donner les pentes près de  $T_c$ , la petite courbure sera fonction de  $v_{F2}$  et la grande pente sera déterminée par  $v_{F1}$ .  $g$  donne la limite paramagnétique opérante seulement à basse température. Enfin,  $T_c, \Omega, \mu^*$  et  $\lambda_{ij}$  sont tous liés les uns aux autres. Par exemple, à  $T_c$  et  $\mu^*$  fixés,  $\Omega$  augmente quand  $\lambda$  diminue. Dans notre calcul, nous fixerons  $T_c$  et  $\mu^*$ , nous jouerons sur les  $\lambda_{ij}$  et  $\Omega$  sera une conséquence directe des autres paramètres.



**FIG. VII.3:** Schéma expliquant les implications de chaque paramètre  $\lambda, \Omega, \mu^*, g, v_{Fi}, T_c$  sur la forme et la valeur de  $H_{c2}$ .

La vitesse de Fermi dans la bande lourde  $v_{F1}$  est fixée par la grande pente de  $H_{c2}(T)$  si on ignore la petite courbure, Bauer et al. l'avaient déjà calculée [9]. Les  $\lambda_{ij}$  dépendent à la fois de l'interaction  $V_{ij}$  et de la densité d'état finale dans la bande  $j$ . Pour  $\text{MgB}_2$ , l'écart entre les  $\lambda_{ij}$  provient des différences de couplage électron-phonon dans chaque bande (plus grand dans les bandes  $\sigma$ ) alors que pour  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  il proviendrait plutôt de l'écart entre les  $N_j$  (Cf. equation VII.5). Ne connaissant rien sur le mécanisme d'appariement, nous supposons les couplages inter et intra

bandes identiques soit  $V_{ij} = cte$ . Alors le poids relatifs des  $\lambda_{ij}$  est déterminé par les densités d'état. La densité d'état dans chaque bande est proportionnelle à sa contribution au terme électronique de la chaleur spécifique, soit environ 500mJ/mol.K<sup>2</sup> pour la bande 1 d'après les mesures de chaleur spécifique [9] et 20mJ/mol.K<sup>2</sup> pour la bande 2 [140]. Ainsi,

$$\lambda_{11} = \lambda_{21}, \quad \lambda_{22} = \lambda_{12}, \quad \lambda_{11}/\lambda_{22} = 25 \quad (\text{VII.7})$$

### VII.3 Results of the fit

Le résultat de l'ajustement est montré que la figure VII.4(a) et un zoom sur la petite courbure positive à bas champ se trouve sur la figure VII.4(b).

Le diagramme de phase supraconducteur sous champ magnétique est obtenu par mesure de chaleur spécifique sur un échantillon à double transition "L1-1". La description de l'expérience se trouve section VI.5. Le résultat de l'ajustement est excellent et reproduit très bien la petite courbure positive. Les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau VII.1.

Nous avons pris un couplage fort dans la bande 1 ( $\lambda_{11} = 1$ ) et les autres  $\lambda_{ij}$  sont obtenus par le rapport des densités d'état dans chaque bande selon les relations VII.7. Le facteur gyromagnétique diffère de sa valeur pour l'électron libre,  $g=3.5$ . Ce renforcement effectif de la limite paramagnétique pourrait provenir de l'interaction des paires de Cooper avec les ions praséodymes dans leur état excité magnétique  $\Gamma_4^{(2)}$ . Cet effet serait inopérant dans le cas d'une supraconductivité triplet avec des composantes  $S = 1$ . La valeur de  $\Omega$  n'est pas significative, elle dépend en effet de la valeur des  $\lambda_{ij}$  alors que la forme de  $H_{c2}(T)$  est contrôlée par le poids relatif de  $\lambda_{ij}$ .

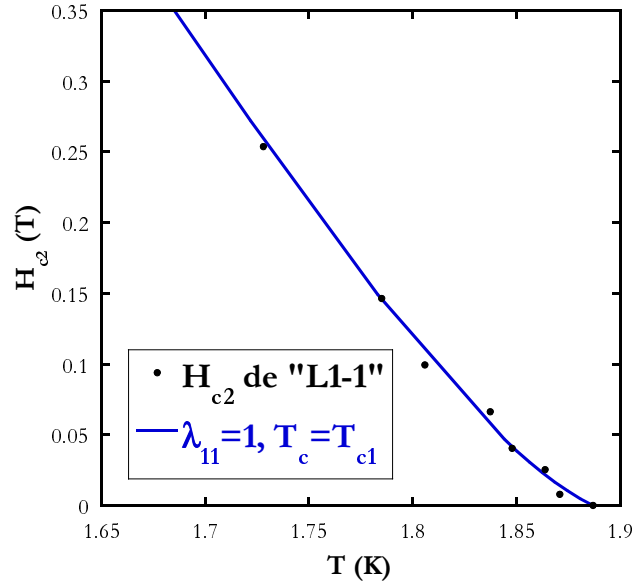
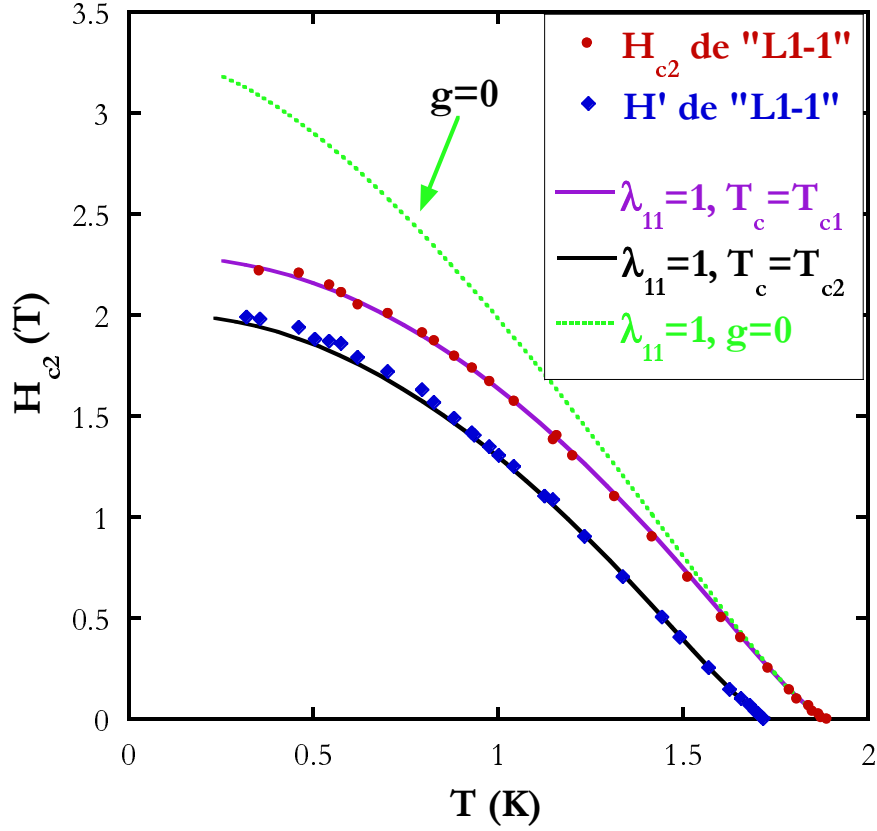
La vitesse de Fermi dans la bande légère  $v_{F2}$  est à comparer avec les résultats des mesures de Haas-van Alphen sur la bande  $\beta$  [140]. Nous avons évalué  $k_F$  section V.1-a.2 avec l'équation V.16. En utilisant la relation  $m^* \cdot v_F = \hbar \cdot k_F$ , nous calculons  $v_{F2} = 0.09 \cdot 10^{-6} \text{m/s}$ . Pour notre ajustement nous avons utilisé  $v_{F2} = 0.135 \cdot 10^6 \text{m/s}$ . L'ordre de grandeur est donc respecté. Il est de toute manière possible d'ajuster nos données avec  $v_{F2} = 0.09 \cdot 10^6 \text{m/s}$  [105]. L'essentiel est qu'un ordre de grandeur sépare  $v_{F1}$  et  $v_{F2}$ .

*Remarque importante* : Lors du calcul publié dans [105], un facteur 2 sur le coefficient  $g$  s'est insidieusement glissé dans le programme. Lorsque nous avons choisi  $g = 2$ , nous choissions en réalité  $g = 4$ . Les interprétations et notamment celle que nous allons développer maintenant n'en sont pas affectées.

Ce modèle à deux bandes permet donc de reproduire  $H_{c2}(T)$ . D'autres mesures viennent corroborer l'existence de plusieurs bandes : la conductivité thermique mesurée par G. Seyfarth et al. [131] montre le rétablissement de 40% de la conductivité thermique normale sous un champ  $H \sim 0.07 \times H_{c2}$  : le paramètre d'ordre de la bande légère est supprimé par un petit champ magnétique.

paramètres fixés	$\mu^*$			$T_{c1}(\text{K})$			$T_{c2}(\text{K})$
	0.1			1.887			1.729
paramètres choisis	$\lambda_{11}$	$\lambda_{12}$	$\lambda_{21}$	$\lambda_{22}$	$g$	$v_{F1}(10^6 \text{m/s})$	$v_{F2}(10^6 \text{m/s})$
	1	0.04	1	0.04	3.5	0.0155	0.135
paramètre de sortie	$\Omega_1(\text{K})$			$\Omega_2(\text{K})$			
	23.9705			21.9634			

**TAB. VII.1:** Paramètres de l'un des ajustements possibles de  $H_{c2}$  de la figure VII.4(a) avec  $\lambda_{11} = 1$ . Les vitesses de Fermi sont déjà renormalisées. Les indices 1 et 2 correspondent respectivement à  $H_{c2}(T)$  et  $H'(T)$ .

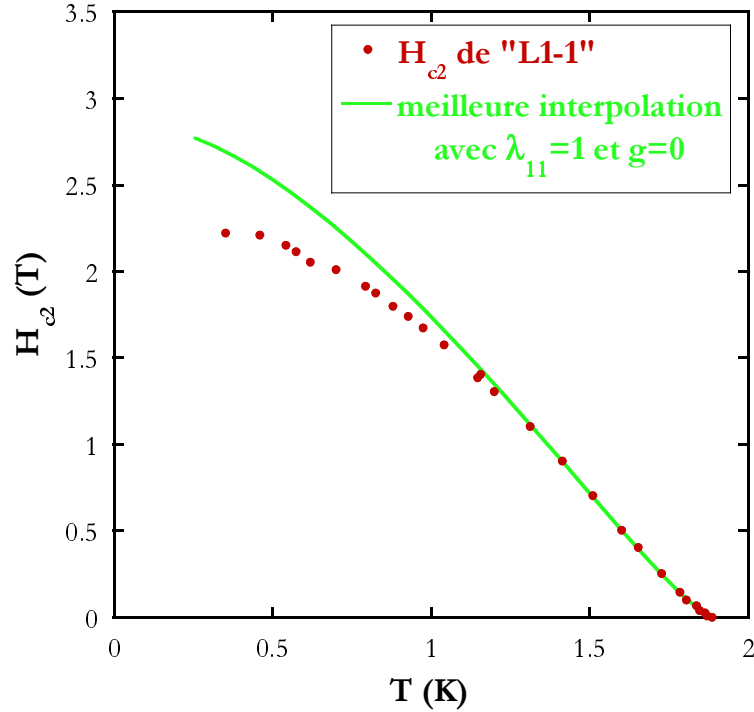


**FIG. VII.4:** (a) : Les points montrent les données de  $H_{c2}(T)$  et  $H'(T)$  obtenues par mesure de chaleur spécifique sur l'échantillon "L1-1" de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Les lignes sont le résultat du calcul avec le modèle à deux bandes (ligne violette pour  $H_{c2}(T)$  et ligne noire pour  $H'(T)$ ), avec le modèle à deux bandes sans limite paramagnétique ( $g=0$ ) (ligne verte en pointillée). La limite paramagnétique est opérante prouvant que la supraconductivité est singulet. Les paramètres du calcul sont donnés dans le tableau VII.1. Les deux ajustements entre les lignes  $H_{c2}(T)$  et  $H'(T)$  sont les mêmes avec seulement un changement de  $T_c$  (et donc de  $\Omega$ ). Il n'est donc pas exclu que la double transition soit due à des inhomogénéités (Cf. discussion complète chapitre VI). (b) : Zoom sur la courbure à bas champ de  $H_{c2}(T)$  et son ajustement de très bonne qualité par un modèle à deux bandes.

### Parité de l'appariement : existence d'une limite paramagnétique :

Ce calcul permet aussi de discuter de la parité du paramètre d'ordre de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . En effet, notre calcul inclue la limite paramagnétique. Pour juger de son influence, nous pouvons le supprimer en calculant  $H_{c2}(T)$  avec les mêmes paramètres excepté  $g=0$ . La figure VII.4(a) montre le résultat (ligne verte pointillée). La déviation observée prouve que la limite paramagnétique contrôle  $H_{c2}(T)$  à basse température.

Nous avons aussi essayé d'ajuster  $H_{c2}(T)$  sans aucune limite paramagnétique. Nous avons pris soin de reproduire la courbure à bas champ. Le meilleur ajustement que nous avons pu faire, visible sur la figure VII.5, montre qu'il est impossible, avec notre modèle, de rendre compte du second champ critique sans limite paramagnétique. Les paramètres utilisés sont donnés dans l'intitulé de la figure VII.5. Le résultat est identique en choisissant  $\lambda_{11} = 0.6$ .



**FIG. VII.5:** Essai d'ajustement de  $H_{c2}(T)$  sans limite paramagnétique, i.e.  $g=0$ . Nous présentons ici le meilleur ajustement qui rend compte de la courbure à bas champ. Les paramètres utilisés sont :  $g = 0$ ,  $\lambda_{11} = \lambda_{21} = 1$ ,  $\lambda_{12} = \lambda_{22} = 0.04$  (le rapport  $\frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}}$  reste le même),  $\Omega = 23.9705\text{K}$ ,  $v_{F1} = 0.0167 \cdot 10^6\text{m/s}$  et  $v_{F2} = 0.12 \cdot 10^6\text{m/s}$ . Il est clair que nous ne pouvons pas ajuster les données à basse température sans limite paramagnétique. Le résultat est le même pour  $\lambda_{11} = 0.6$ .

Une supraconductivité triplet avec des composantes de spin  $S = 1$  est donc exclue. Pour rendre compte d'une supraconductivité triplet avec des composantes de spin  $S = 0$ , il faudrait utiliser un paramètre  $g$  approximativement trois fois plus élevé ce qui serait délicat à justifier.

Nous pouvons en conclure que le paramètre d'ordre est singulet contrairement à ce qui a été suggéré dans [3, 109, 69] et en accord avec les hypothèses [94, 53].

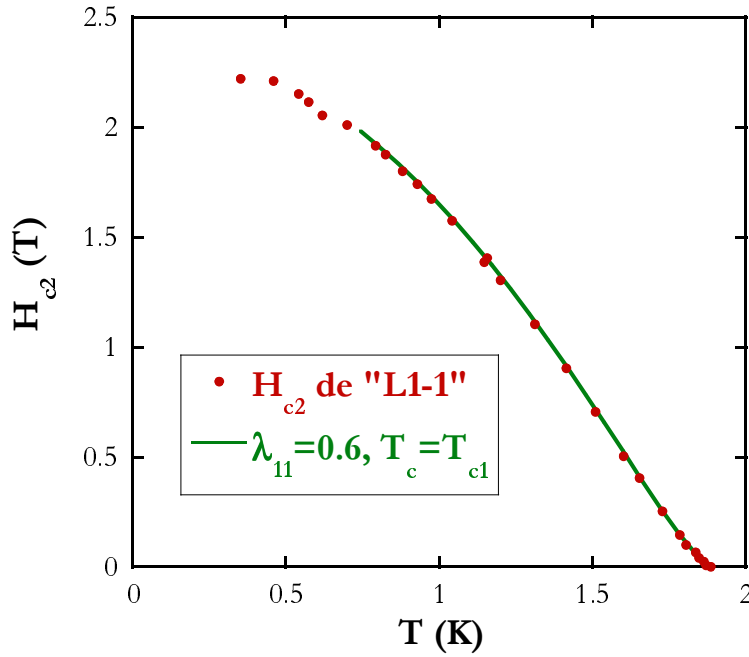
Cette conclusion pourrait être nulle si le mécanisme de renormalisation dépend de  $H$  avec une diminution de  $m^*$  sous  $H$ , ce qui pourrait expliquer l'écart entre le large coefficient de Sommerfeld  $\gamma_{el}$  obtenu à bas champ et les mesures de Haas-van Alphen faites sous haut champ. Alors, la



"saturation " de  $H_{c2}(T)$  à basses températures pourrait provenir du renforcement seul de la limite orbitale (affaiblissement de  $m^*$ ). L'analyse de  $\rho$  sous champ magnétique par Rotundu et al. [122] et à basse température fait au contraire penser à un renforcement du caractère fermions lourds sous  $H$  car ils observent une augmentation du coefficient  $A$  de la résistivité dès 3 T.

NB : Nous savons que David Parker a calculé  $H_{c2}(T)$  à partir d'une formule fournie par Pr. Maki et Pr. Won dans un modèle en supraconductivité triplet. Nous remarquons qu'ils ne tiennent pas compte de la petite courbure à bas champ et choisissent alors une vitesse de Fermi moyenne sur une pente à bas champ moyennée. Leur limite orbitale s'en trouve affaiblie. Dans le même cas, nous remarquons qu'un ajustement avec  $g = 0$  est possible dans un modèle en couplage fort à une bande.

**Non unicité de l'ajustement de  $H_{c2}$  :**



**FIG. VII.6:** Ajustement de  $H_{c2}(T)$  avec des paramètres différents de ceux de l'ajustement présenté sur la figure VII.4(a). L'ajustement est aussi excellent. Les nouveaux paramètres sont donnés dans le tableau VII.2,  $\lambda_{11} = 0.6$ .

En réalité, plusieurs ajustements sont possibles. Un autre calcul est présenté figure VII.6. Le rapport des  $\lambda_{ij}$  est conservé car il est fixé par le rapport des  $N_j$  et est lié au lieu en  $T$  de la courbure. Nous jouons sur le groupe de paramètres  $T_c$ ,  $\Omega$ ,  $\mu^*$  et  $\lambda_{ij}$ .  $\lambda_{11} = \lambda_{21} = 1$ , le couplage est donc moins fort,  $\lambda_{12} = \lambda_{22} = 0.024$ ,  $\Omega = 72.29K$  et  $g = 2.6$ . Le couplage étant moins fort et  $T_c$  étant le même, la limite paramagnétique est plus forte donc on doit diminuer le facteur gyromagnétique  $g$ . Ici, même si  $g$  est plus faible, l'influence de la limite paramagnétique est la même et la conclusion sur le caractère singulet de l'appariement est donc toujours valable. Remarquons aussi que le paramètre  $\Omega$  a varié d'un facteur trois entre les deux ajustements proposés, donnant la preuve que sa valeur absolue n'est pas significative.

paramètres fixés	$\mu^*$				$T_c(K)$		
	0.1				1.887		
paramètres choisis	$\lambda_{11}$	$\lambda_{12}$	$\lambda_{21}$	$\lambda_{22}$	g	$v_{F1}(10^6 \text{m/s})$	$v_{F2}(10^6 \text{m/s})$
	0.6	0.024	0.6	0.024	2.6	0.0145	0.12
paramètre de sortie	$\Omega(K)$						
	72.2956						

**TAB. VII.2:** Paramètres de l'un des ajustements possibles de  $H_{c2}$  de la figure VII.6 avec  $\lambda_{11} = 0.6$ . Les vitesses de Fermi sont déjà renormalisées.

### Double transition : $H_{c2}(T)$ et $H'(T)$ :

La figure VII.4(a) montre aussi que les paramètres pour ajuster  $H_{c2}(T)$  et  $H'$  sont les mêmes, seul  $T_c$  change (et donc  $\Omega$ ). Indépendamment de tout modèle, nous en concluons évidemment que l'hypothèse d'une origine extrinsèque à l'une des deux transitions n'est pas exclue.

Nous insistons sur le fait que *la double transition n'a rien à voir avec l'existence de plusieurs bandes de conduction*. Les deux bandes de conduction sont forcément couplées (si elles expliquent la courbure) conduisant à l'existence d'un seul  $T_c$  : le composé idoine à deux bandes MgB<sub>2</sub> n'a pas de double transition en chaleur spécifique ! De toute manière, nous considérerons ici une bande avec des quasi-particules légères qui ne peuvent en aucun cas produire le large saut observé en  $C$  à la transition supraconductrice.

## VII.4 Clean limit

Nous devons vérifier que nous sommes bien en limite propre (notre modèle le supposait).

De  $v_{F1}$ , nous trouvons une longueur de cohérence de  $\xi_0 \sim 110 \text{\AA}$  en utilisant

$$\xi_0 = 0.18 \cdot \frac{\hbar \cdot v_{F1}}{k_B \cdot T_c}$$

La résistivité résiduelle  $\rho_0$  estimée à  $2\mu\Omega.cm$  et la chaleur spécifique électronique  $\gamma \sim 0.5 \text{J/K}^2.mol \sim 2.10^3 \text{J/K}^2.m^3$  nous donne par le biais de la loi de Wiedemann-Franz :

$$v_{F1}l \sim \frac{3L_0}{\rho\gamma} \sim 2.10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$$

conduisant à un libre parcours moyen  $l \sim 1300 \text{\AA} > 10\xi_0$ . Nous sommes donc bien en limite propre.

## VII.5 Summary

Nous avons pu reproduire de manière très satisfaisante le second champ critique  $H_{c2}(T)$  jusqu'à 300 mK en utilisant un modèle à deux bandes en couplage fort et en limite propre. Nous avons notamment expliqué la petite courbure positive à bas champ grâce à la présence de deux bandes de conduction, l'une portant des quasi-particules légères et l'autre des quasi-particules lourdes avec un couplage plus fort dans cette dernière bande. Ce caractère multi-bande a été confirmé par une mesure de conductivité sous  $H$  de façon encore plus convainquante [131].

Nous avons également constaté que la limite paramagnétique était opérante même en considérant un couplage intermédiaire ( $\lambda = 0.6$ ), prouvant que les spins des électrons des paires de Cooper sont dans l'état singulet. Eventuellement, si le mécanisme de renormalisation de masse (encore ignoré à ce jour) des quasi-particules dépend du champ magnétique et si  $m^*$  diminue sous  $H$ , ce dernier résultat pourrait être invalidé.

# Small angle neutron scattering on the flux-line lattice of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

*Nous rapportons les résultats d'une mesure de diffraction de neutrons par le réseau de vortex de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Nous commençons par donner des éléments de compréhension de l'origine de la déformation des réseau de vortex avant d'exposer les résultats. Une forte déformation du réseau de vortex, stable en température ( $0.1 \text{ K} < T < 0.75 \text{ K}$ ) et en champ ( $0.2 \text{ T} < H < 1 \text{ T}$ ) avec une orientation bien définie est obtenue (Cf. figure VIII.6(b), p. 157). Deux hypothèses sont avancées. La première possibilité fait intervenir la présence de zéros dans le gap supraconducteur selon l'axe cristallographique  $\vec{a}$ . Les corrections non locales restent alors importantes même à bas champ le long de cet axe et imposent une orientation et une déformation du réseau de vortex compatibles avec nos observations. Une alternative récemment avancée par V.-H. Dao [29] et basée sur un calcul en théorie de Ginzburg-Landau ne tient compte que des corrections non locales associées à la topologie de la surface de Fermi en symétrie  $T_h$ . A la limite des bas champs, la déformation prédite par Dao doit disparaître. Pour trancher entre ces deux hypothèses, nous proposons de déterminer la forme du réseau à des champs inférieurs à  $0.2 \text{ T}$  par une autre technique (décoration,  $\dots$ ) ou d'apprécier, par un calcul en théorie de London si, au champ minimum de notre mesure, la déformation prédite par Dao perdurerait. Notons qu'aucun changement dans la déformation du réseau de vortex n'est apparu à  $H^* = 0.8 \text{ T}$ , champ pour lequel un changement de symétrie du gap supraconducteur a été proposé pour expliquer la dépendance angulaire sous champ de la conductivité thermique (Cf. figure III.9, p. 31).*



## Chapitre VIII

# Small angle neutron scattering on the flux-line lattice of $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$

Nous présentons ici les résultats de diffraction de neutrons aux petits angles par le réseau de vortex de  $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$ .

Une forte déformation du réseau de vortex par rapport au réseau hexagonal parfait est mise en évidence, elle persiste à bas champ magnétique jusqu'à 0.2 T. Ce résultat peut être imputé à la présence de noeuds dans le gap supraconducteur selon l'axe cristallographique  $\vec{a}$ . V.-H. Dao et al. [29] et [30] donnent une nouvelle piste d'analyse basée uniquement sur l'anisotropie de la surface de Fermi d'un composé de symétrie  $T_h$ .

Notre but premier était de confirmer le diagramme de phase supraconducteur sous champ magnétique établi par Izawa et al. [70] (Cf. figure III.9, p. 31) par une mesure de conductivité thermique sous champ et en fonction de l'angle. Il est en effet apparu un possible changement de symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur en dessous de  $H^* \sim 0.8 \text{ T}$  qui devrait avoir de fortes conséquences sur le réseau de vortex. Aucune modification de la structure du réseau de vortex n'a été observée entre 0.2 T et 1 T.

### VIII.1 Introduction

Lorsqu'un supraconducteur est placé dans un champ magnétique  $H_a$ , il peut

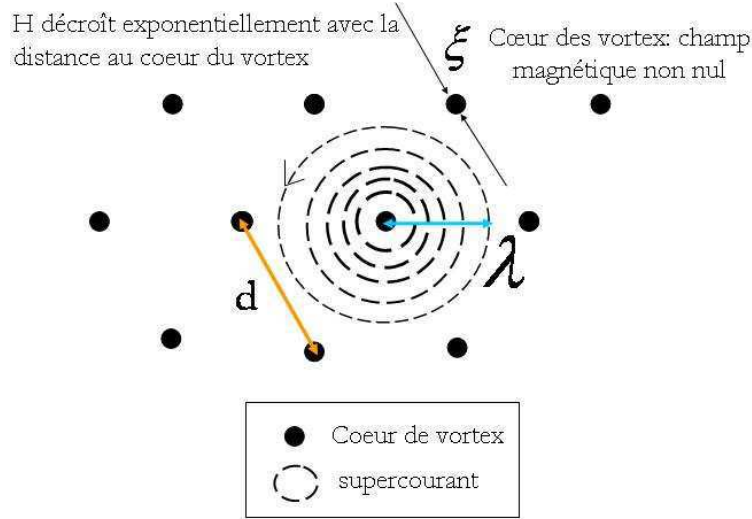
- soit exclure totalement ce champ magnétique tant que  $H_a < H_c$  où  $H_c$  est le champ critique thermodynamique grâce à des supercourants d'écrantage circulant en surface : c'est le diamagnétisme parfait et ce supraconducteur est de type I
- soit exclure totalement le champ magnétique appliqué tant que  $H_a < H_{c1}$  où  $H_{c1}$  est le premier champ critique et laisser rentrer le champ magnétique sous forme d'un réseau de vortex lorsque  $H_{c1} < H_a < H_{c2}$  où  $H_{c2}$  est le deuxième champ critique : ce supraconducteur est de type II. La phase entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  est appelée phase mixte ou de Shubnikov.

Chaque vortex est constitué d'un coeur normal de rayon  $\xi$  où  $\xi$  est la longueur de cohérence des paires de Cooper autour duquel circule un supercourant qui écranthe le champ magnétique décroissant sur une distance  $\lambda$ . Le flux à l'intérieur des vortex est quantifié, il doit être égal à :  $\Phi_0$ , quantum de flux égal à  $\frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ T.m}^2$ .

L'appartenance aux supraconducteurs de type I ou II est conditionnée par l'équilibre entre  $\xi$ , qui détermine l'énergie de condensation des paires de Cooper perdue à l'interface N-S, (Volume normal  $\times \frac{H_c^2}{8\pi}$ ), et  $\lambda$ , qui détermine l'énergie gagnée par la pénétration du champ magnétique dans le supraconducteur sur une distance de l'ordre de  $\lambda$ . On définit  $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_0} = \frac{\lambda(T \rightarrow 0)}{\xi(T \rightarrow 0)}$  le paramètre de Ginzburg-Landau. Une analyse plus poussée [77] montre que si  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ , le supraconducteur est

de type I et de type II si  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ .

Deux vortex sont en interaction répulsive électromagnétique. Dans le cas isotrope, c'est à dire avec surface de Fermi et un gap supraconducteur sphériques, les vortex forment un réseau hexagonal parfait illustré sur la figure VIII.1.



**FIG. VIII.1:** Schéma du réseau de vortex dans l'espace réel dans le cas isotrope. Le réseau est hexagonal parfait.

## VIII.2 Experimental procedure and first calculations

◇ Le réseau de vortex constitue pour le neutron incident portant un moment magnétique  $\mu_n$  une distribution *régulière* de champ magnétique. Il va diffracter sur ce réseau via le potentiel :

$$H = -\hat{\mu}_n \cdot \vec{H}(\vec{r})$$

où  $\hat{\mu}_n = \mu_n \tilde{\sigma}$  avec  $\tilde{\sigma}$ , matrice de Pauli.

La section efficace de diffraction est proportionnelle au carré du facteur de forme  $\vec{f}(\vec{q})$ . Ce facteur de forme est lié à la transformée de Fourier de la distribution du champ magnétique  $\vec{B}$  par la relation :

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{1}{S_0} \sum_{\vec{G}} \vec{f}_{\vec{G}} \cdot e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{VIII.1})$$

où  $S_0$  est la surface de la cellule unité du réseau de vortex et  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque des vortex. Notons que  $\sum_{\vec{G}} \vec{f}_{\vec{G}} \cdot \delta(\vec{G} - \vec{q}) = S_0 \cdot \vec{B}(\vec{q})$  où  $B(\vec{q})$  est la transformée de Fourier de la distribution du champ.

L'intensité intégrée sur un pic de diffraction au vecteur de transfert  $\vec{q}$  après avoir corrigé de l'absorption s'écrit [67] :

$$R(\vec{q}) = \frac{\gamma^2}{16\Phi_0^2} \cdot \frac{\lambda_n^3 t}{\sin(2\theta)} \cdot |\vec{f}_{\vec{G}}|^2 \quad (\text{VIII.2})$$

où  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique des neutrons,  $\lambda_n$  est la longueur d'onde des neutrons incidents,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon.

L'intensité diffractée des neutrons par le réseau de vortex aux petits angles est le carré de la transformée de Fourier de la distribution du champ magnétique, la condition de diffraction étant

$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i = \vec{G}$  où  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_s$  sont les vecteurs d'onde incident et diffracté du neutron.

◇ Pour évaluer  $\vec{f}_{\vec{G}}$ , nous devons connaître la distribution du champ magnétique. Deux théories correspondant à des domaines de validité en champ différents peuvent être appliquées :

- La théorie de London valable lorsque les vortex sont suffisamment éloignés les uns des autres pour que l'effet des coeurs de vortex soient négligés mais suffisamment proches pour qu'ils interagissent. Il faut que  $\xi_0 \ll d$  et  $\xi_0 \ll \lambda$  où  $d$  est la distance entre vortex. Une théorie plus complexe tenant compte des coeurs de vortex, des corrections non locales sera nécessaire lorsque le champ magnétique augmente.
- La théorie de Ginzburg-Landau qui est valable très proche de  $H_{c2}$  lorsque l'énergie libre peut être développée en  $\Psi$ , paramètre d'ordre.

En théorie de London simple, l'influence des coeurs de vortex est négligée. Dans le cas le plus simple les coeurs de vortex sont considérés ponctuels portant un flux  $\Phi_0$ . A partir de la relation courant-potentiel vecteur :

$$\frac{4\pi}{c} \cdot \vec{j} = -\frac{1}{\lambda^2} \vec{a} \quad (\text{VIII.3})$$

où  $\vec{a} = \vec{A} - \frac{\Psi_0}{2\pi} \vec{\nabla} \vartheta$  et  $\vartheta$  est la phase du paramètre d'ordre supraconducteur  $\Psi = |\Psi|e^{i\vartheta}$ , l'équation de champ devient :

$$\vec{B}(\vec{r}) + \lambda_L^2 \cdot \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{B}(\vec{r})) = \Phi_0 \cdot \vec{u}_z \cdot \sum_i \delta^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{VIII.4})$$

où  $i$  est l'indice des vortex et  $\vec{u}_z$  est le vecteur unitaire parallèle au champ magnétique. Dans le cas d'un réseau hexagonal parfait, on peut calculer les composantes de Fourier de la distribution de champ  $\vec{f}_{\vec{G}}$  (Cf. [77], p.29) :

$$\vec{f}_{\vec{G}} = \frac{\Phi_0 \cdot n_L}{1 + \lambda_L^2 \cdot G^2} \cdot \vec{u}_z \quad (\text{VIII.5})$$

où  $n_L$  est la densité de vortex.

Cette dernière relation ne tient pas compte de l'effet des coeurs de vortex. Par l'utilisation de la fonction  $\Phi_0 \cdot \delta(\vec{r})$  pour simuler les vortex, nous faisons apparaître une divergence du champ magnétique au centre des vortex. Pour supprimer cette divergence non physique, nous faisons appel à une fonction de coupure pour des distances inférieures à  $\xi$  [12]. La solution VIII.5 devient :

$$\vec{f}_{\vec{G}} = \frac{\Phi_0 \cdot n_L}{1 + \lambda^2 \cdot G^2} \cdot \vec{u}_z \cdot g(\vec{q}, B/B_{c2})$$

avec  $g(\vec{q}, B/B_{c2}) = (1 - b^4)\sqrt{2} \cdot \xi \cdot |\vec{q}| \cdot K_1(\sqrt{2} \cdot \xi \cdot |\vec{q}|)$  et  $K_1$  est la fonction de Bessel du second ordre et  $b = B/B_{c2}$  [13]. Cette théorie de London est valable sur une large plage de champ si  $\kappa$  est suffisamment grand.

L'intensité intégrée (Cf. equation VIII.2) est en première approximation proportionnelle à  $(q \cdot \lambda_L)^{-4}$ . Il sera donc d'autant plus difficile de voir les pics de Bragg que la longueur de pénétration de London est grande et les pics secondaires sont souvent d'intensité trop faible pour être mesurés. Puisque  $\vec{q}$  augmente comme  $\sqrt{B}$ , le contraste diminuera avec le champ.

La densité d'énergie libre du système s'écrit :

$$F = \frac{B^2}{8\pi\Phi_0} \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}_z} \quad (\text{VIII.6})$$

Son minimum déterminera la forme ainsi que l'orientation du réseau de vortex.



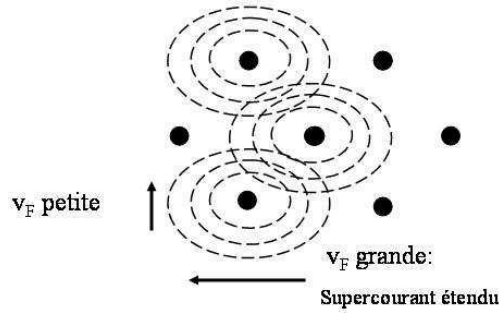
### VIII.3 Origin of the shape and orientation of the flux line lattice

La forme du réseau de vortex dépend de la symétrie de la surface de Fermi et du gap supraconducteur. Il adopte la géométrie et l'orientation par rapport aux axes cristallographiques qui minimise son énergie libre  $F$  donnée par la relation VIII.6.

Considérer l'anisotropie des supercourants (qui reflète celle de la surface de Fermi) se concrétise par remplacer l'équation VIII.3 par :

$$\frac{4\pi}{c} \cdot j_i = -\frac{1}{\lambda^2} \cdot m_{ij}^{-1} \cdot a_j \quad (\text{VIII.7})$$

où  $(m_{ij})$  est le tenseur normalisé de masse effective. Dans l'état normal, ce tenseur est proportionnel à  $\langle v_{Fi} \cdot v_{Fj} \rangle_{S.deF}$ , où  $\langle \rangle_{S.deF}$  est la moyenne sur la surface de Fermi. La conséquence de l'anisotropie de la surface de Fermi est que les vortex se repoussent suivant un axe d'autant plus fortement que la décroissance du champ autour du vortex suivant cet axe est lente. Ainsi, c'est sur la direction de grande vitesse de Fermi (ou de petite masse effective) que les vortex seront les plus éloignés (Cf. schéma VIII.2).



**FIG. VIII.2:** Schéma du réseau de vortex dans l'espace réel soumis à l'influence de l'anisotropie de la surface de Fermi. Les vortex se repoussent le long de l'axe de grande vitesse de Fermi et s'attirent le long de l'axe de petite vitesse de Fermi.

En ce qui concerne l'anisotropie du gap supraconducteur  $\Delta_s$ , elle sera prise en compte près de  $T_c$  par le tenseur de masse :

$$m_{ij}^{-1} = \frac{1}{\text{Det}(m)} \cdot \langle |\Delta_s|^2 \cdot v_{Fi} \cdot v_{Fj} \rangle_{S.deF}.$$

A basse température ( $k_B \cdot T < \min(\Delta_s)$ ) et si le gap ne comporte pas de zéro, l'effet de l'anisotropie du gap supraconducteur disparaît, seule l'anisotropie due à la surface de Fermi persiste.

#### Correction non locales :

Prendre en compte la non localité est nécessaire lorsque la taille des paires de Cooper  $\xi_0$  ne peut plus être considérée comme ponctuelle par rapport à la variation spatiale de champ magnétique (longueur caractéristique  $\lambda$ ) et du paramètre d'ordre (longueur caractéristique  $\xi$ ). La relation entre le courant et le potentiel vecteur  $\vec{a}$  (Cf. équation VIII.3) devient non locale, i.e. le courant  $\vec{j}$  à un point  $\vec{r}$  est déterminé par le potentiel vecteur à l'intérieur d'un domaine de taille  $\xi_0$  autour de ce point. La relation directe entre les deux quantités sera donc une intégrale. Dans l'espace de Fourier, la relation courant-potentiel vecteur devient [80] :

$$\vec{j}(\vec{k}) \propto \hat{Q}(\vec{k}) \cdot \vec{A}(\vec{k})$$

où  $\hat{Q}(\vec{k})$  est le noyau s'étendant sur une distance  $\xi_0^{-1}$ .

La théorie de London peut être étendue en prenant en compte ces corrections non locales. Celles-ci sont d'autant plus importantes que  $\kappa$  est petit et le champ magnétique grand. Kogan et al. [80] donnent ces corrections à l'ordre le plus faible et l'équation VIII.7 devient :

$$\frac{4\pi}{c} \cdot j_i = -\frac{1}{\lambda^2} \cdot (m_{ij}^{-1} - \lambda^2 n_{ijlm} k_l k_m) \cdot a_j$$

où le tenseur ( $n_{ijlm}$ ) qui exprime la non localité sera tel que :

$$\lambda^2 \cdot n_{ijlm} \propto \langle v_i v_j v_l v_m \rangle_{S.deF}.$$

On dit alors que c'est une correction d'ordre quatre. Cette quantité est de l'ordre de  $\xi_0^2$  dans la limite propre. Ce terme couple les supercourants avec le réseau cristallin même pour des composés cubiques et conduit à une anisotropie qui est absente pour les composés cubiques en théorie de London locale. L'effet de ce terme sur  $\vec{f}_{\vec{C}}$  est d'ajouter au dénominateur en première approximation un terme  $\lambda^2 \cdot G^4$ . Ceci correspond dans l'espace réel à ajouter dans l'équation VIII.4 un terme en  $\lambda^2 \cdot \vec{\nabla}^4 \vec{B}$  soit une dérivée d'ordre quatre.

Dans la théorie de Ginzburg-Landau, les corrections non locales peuvent être incluses par l'ajout de termes dérivés de  $\Psi$  d'ordre supérieur à quatre, soit :

$$F_{GL} = \Psi^* (\alpha + F_{\Pi}) \Psi + \beta/2 \cdot |\Psi|^4 + h^2/8\pi \quad (\text{VIII.8})$$

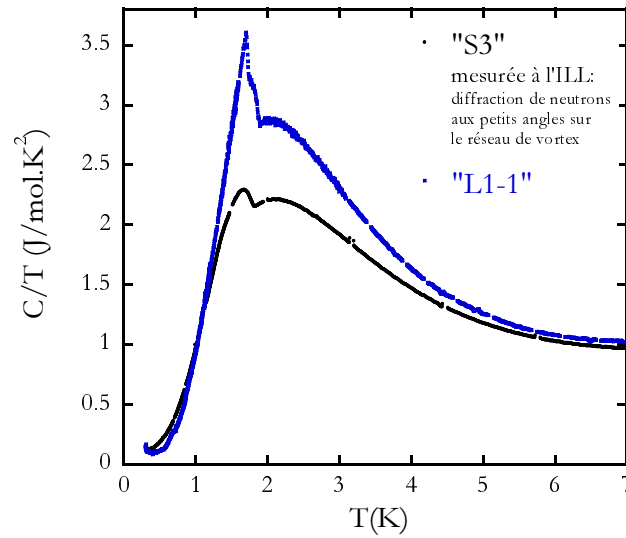
où  $F_{\Pi}$  contient des produits d'ordre  $2n$  d'opérateurs dérivation multipliés par  $\prod_i^{2n} \langle v_{Fi} \rangle_{S.deF}$ . (Cf. thèse de V.-H. Dao [29]).

McK. Paul et al. ont observé une déformation du réseau de vortex dans le borocarbure  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  de  $\kappa$  modéré due à l'anisotropie de la surface de Fermi [115]. Kogan et al. [81] ont montré que cette déformation s'explique parfaitement qualitativement et quantitativement avec la théorie de London en tenant compte des corrections non locales.

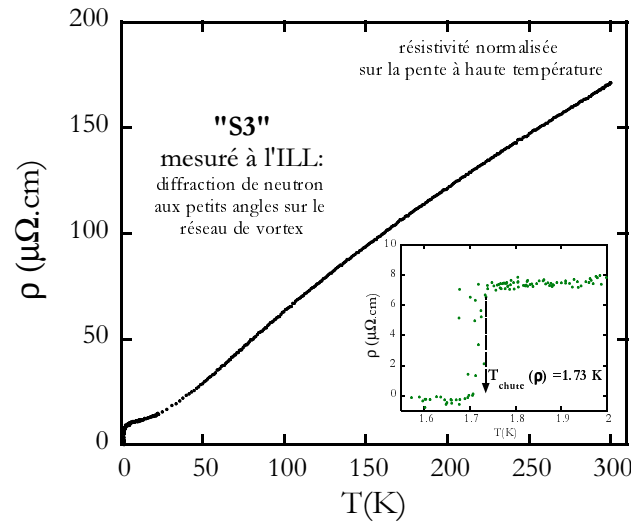
Pour des supraconducteurs fortement de type II ( $\kappa \gg 1$ ) les corrections non locales sont en général négligeables. Cependant, formellement  $\xi_0$  diverge aux zéros du gap supraconducteur car  $\xi_0 \propto \hbar \cdot v_F / \Delta_s$ . Près des zéros, nous sommes fortement en limite non locale. Les corrections non locales dues au zéros du gap imposent une anisotropie et on s'attend à un réseau de vortex déformé dans les supraconducteurs non conventionnels [41]. Gilardi et al. [48] ont observé un changement de la symétrie du réseau de vortex dans le supraconducteur haute température critique  $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_{4+\delta}$  de triangulaire à carré. Une possible interprétation est basée sur l'effet de la non-localité pour un supraconducteur anisotrope de type  $d$ .

## VIII.4 Sample characterization

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est un supraconducteur de type II avec  $\kappa \sim 30$  et  $H_{c1}(T \rightarrow 0) \sim 5 \text{ mT}$ . Les mesures de diffraction de neutrons aux petits angles par le réseau de vortex nécessitent un volume important d'échantillon : l'agrégat de petits cubes d'un volume total  $7.8 \cdot 4 \text{ mm}^3$  appelé "S3" (Cf. tableau VI.1, p. 88) a été sélectionné. Il a été synthétisé à Tokyo Metropolitan University par la méthode de flux. Il a été découpé selon les axes cristallographiques. La chaleur spécifique du morceau restant après la coupe est comparée à celle d'un échantillon de haute qualité "L1-1" sur la figure VIII.3. Il fait parti des échantillons de qualité médiocre au vu de la large transition supraconductrice supérieure à 155 mK, de son  $T_c$  de 1.82 K (les meilleurs échantillons ont  $T_c \sim 1.9 \text{ K}$ ) et de la valeur absolue de  $C$  et du saut supraconducteur (Cf. section VI.3). Cependant, sa chaleur spécifique est similaire



**FIG. VIII.3:** Chaleur spécifique des échantillons "S3" dont le réseau de vortex a été étudié par une mesure de diffraction de neutrons aux petits angles et "L1-1" de très bonne qualité. "S3" présente une large transition supraconductrice à 1.82 K et une chaleur spécifique réduite de 30% par rapport à "L1-1". Nous en avons discuté ce problème Section V.1-c. D'après sa chaleur spécifique, "S3" est de qualité moyenne mais de qualité similaire à l'échantillon "S2" qui a servi pour les mesures de conductivité thermique [70] et [131].



**FIG. VIII.4:** Résistivité de l'échantillon "S3" dont le réseau de vortex a été étudié par une mesure de diffraction de neutrons aux petits angles. Elle a été normalisée par sa pente à haute température comme décrit Section VI.1-c.  $T_c = 1.735$  K et son  $RRR$  est de 22.8. Sa qualité est moyenne.

à celle de l'échantillon "S2" qui a servi à montrer un changement de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur sous  $H$  [70]. La figure VIII.4 montre la résistivité de l'échantillon "S3", l'amorce de la chute de  $\rho$  ne débute qu'à 1.735 K ce qui ne correspond pas à  $T_c(C)$ . La très grande taille de l'échantillon en est sûrement à l'origine surtout si une partie de l'échantillon ne transite qu'à 1.73 K comme le suppose notre travail sur la double transition (Cf. chapitre VI) et ce résultat dépend sûrement de la position des quatre contacts. Son  $RRR$  entre 300 K et 2 K est de 22.8 contre

un  $RRR$  de 43 pour les meilleurs échantillons.

L'orientation et la mosaïcité du cristal ont été mesurées sur le diffractomètre à neutrons de L'Institut Laue Lagnevin (ILL) de Grenoble D23. Le cristal n'est pas maclé. La mosaïcité totale du cristal ne dépasse pas  $1.5^\circ$ .

## VIII.5 Experimental details

La mesure de diffraction de neutrons aux petits angles "SANS" sur le réseau de vortex a été réalisée sur le diffractomètre aux petits angles à neutrons froids D22 de l'ILL (voir[67]). Le détecteur et le collimateur sont placés à 14.4 m de l'échantillon. La longueur d'onde des neutrons est  $\lambda_0=11\text{\AA}$ . L'échantillon est serré sur une fine plaque de cuivre vissée à la boîte de mélange du cryostat à dilution pour assurer un bon contact thermique. Sa plus grande longueur est alignée parallèlement à la direction du champ appliqué  $H_a$  (Cf. schéma VIII.5). L'échantillon et la bobine peuvent être tournés ensemble d'un petit angle par rapport au faisceau incident de neutrons pour satisfaire les conditions de Bragg pour de faibles vecteurs de transfert  $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ . Ceci permet d'obtenir une image complète du réseau de vortex. L'orientation de l'échantillon, du champ appliqué par rapport au faisceau de neutrons est indiquée sur le schéma VIII.5. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ . L'axe vertical est  $\vec{a}$  et l'axe horizontal est  $\vec{b}$ .

**Pourquoi  $\vec{H}_a \sim // \text{neutrons}$  ? :**

L'avantage d'utiliser un champ magnétique  $\vec{H}_a$  parallèle et non pas perpendiculaire au faisceau de neutrons est qu'il suffit d'un petit angle de rotation de  $\vec{H}_a$  et de l'échantillon pour amener le réseau de diffraction dans les conditions de Bragg. La qualité de la résolution en angle est moins bonne mais le temps de comptage est réduit car l'intensité est concentrée sur une largeur d'angle plus étroite.

Cette technique a déjà donné des résultats très probant pour l'analyse de la symétrie du gap supraconducteur pour, par exemple,  $\text{UPt}_3$  [66, 67] ou  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [76].

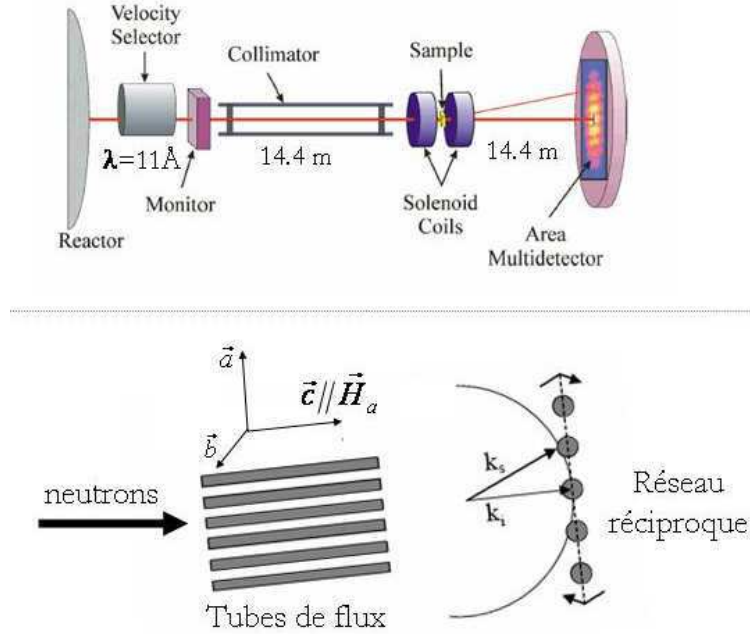
## VIII.6 Results

La figure VIII.6(a) montre la diffusion des neutrons à champ nul. Ce bruit de fond caractérise les défauts métallurgiques (Cf. thèse de P. Rodière [121]). On remarque deux lignes de diffusion selon les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  peu intenses. Elles pourraient être dues à la diffusion sur les faces des petits cubes qui sont toujours orientées selon  $[100]$ ,  $[010]$  ou  $[001]$ . On ne remarque aucune anisotropie entre les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

Pour obtenir l'image du réseau de vortex, plusieurs images faites à différents petits angles choisis pour satisfaire les conditions de Bragg sont sommées et le bruit de fond est soustrait. Celui-ci peut être mesuré à champ nul et température fixe comme pour l'image VIII.6(a) ou à champ fixe et à une température supérieure à  $T_c$ . Les deux méthodes (à  $H = 0$  et  $T = 100 \text{ mK}$  puis à  $H = 0.2 \text{ T}$  et  $T > 1.85 \text{ K}$ ) ont donné le même résultat. Il est présenté figure VIII.6(b) pour lequel  $H_a = 0.2 \text{ T}$  et  $T = 100 \text{ mK}$ .

Les résultats obtenus en formant le réseau de vortex suivant différentes histoires du champ (refroidissement à champ fixe, refroidissement à champ nul suivi d'oscillations du champ) ont fourni des résultats équivalents. La cellule unité du réseau réciproque au réseau de vortex est d'aire  $B/\Phi_0$ . Nous en concluons que chaque vortex porte bien un quantum de flux  $\Phi_0$ .

Le réseau de vortex est un réseau hexagonal fortement déformé par rapport au réseau hexagonal idéal attendu dans le cas isotrope. Pour caractériser quantitativement cette déformation, on définit



**FIG. VIII.5:** En haut schéma de l'expérience de diffraction aux petits angles sur D22 à l'ILL. En bas à gauche : orientation du cristal, du champ magnétique appliqué  $H_a$  et donc du réseau de vortex par rapport au faisceau incident de neutrons. En bas à droite : réseau réciproque et condition de Bragg.

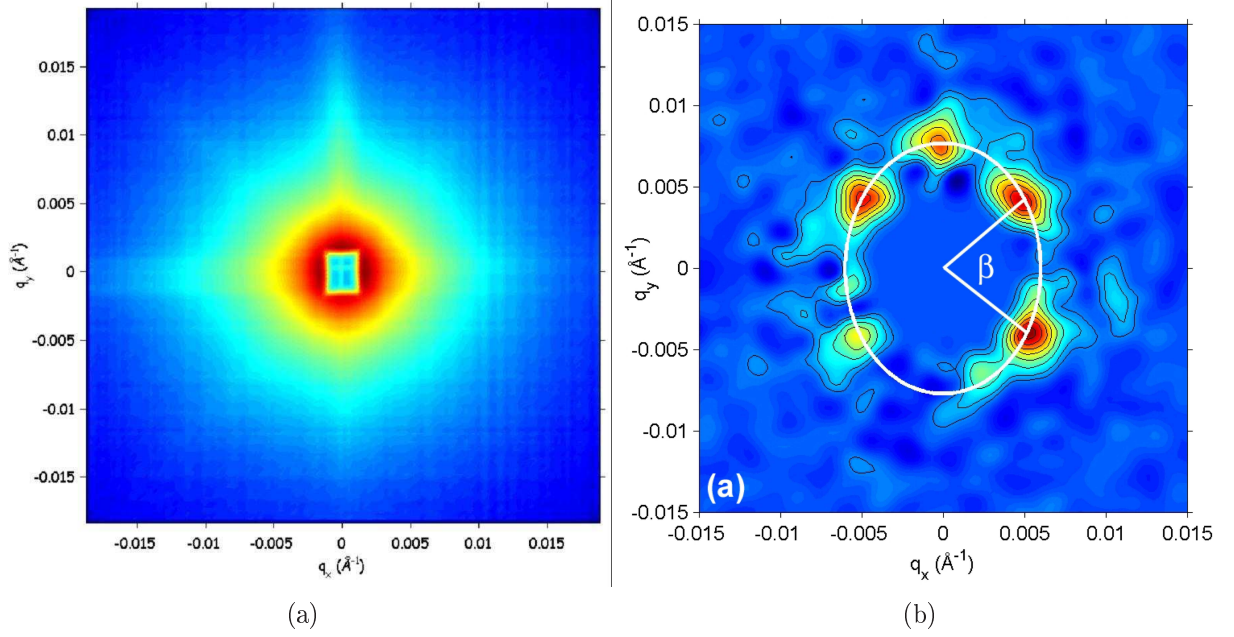
l'angle  $\beta$  entre les deux tâches de diffraction à droite de l'image VIII.6(b) (Cf. schéma figure VIII.8(b)). Dans le cas d'un réseau de vortex non déformé  $\beta$  vaut  $60^\circ$ . Ici il vaut  $80^\circ$ .

L'intensité du pic en haut à droite de l'image VIII.6(b) en fonction de l'angle entre le faisceau de neutrons et le champ magnétique est présenté figure VIII.7. En supposant que 100% de la masse de l'échantillon contribue à l'intensité intégrée, nous estimons avec l'équation VIII.2 la longueur de pénétration à  $\lambda = 3600 \pm 100 \text{ \AA}$ , ce qui est accord avec la valeur obtenue par  $\mu\text{SR}$  [93]. Cette valeur est élevée et conduit à une faible intensité des pics de Bragg. Pour comparaison,  $\lambda = 1900 \text{ \AA}$  pour  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  et l'une des plus grandes valeurs mesurées par diffraction de neutrons par le réseau de vortex est  $\lambda_a(\text{UPt}_3) = 6040 \text{ \AA}$  à  $50 \text{ mK}$ .

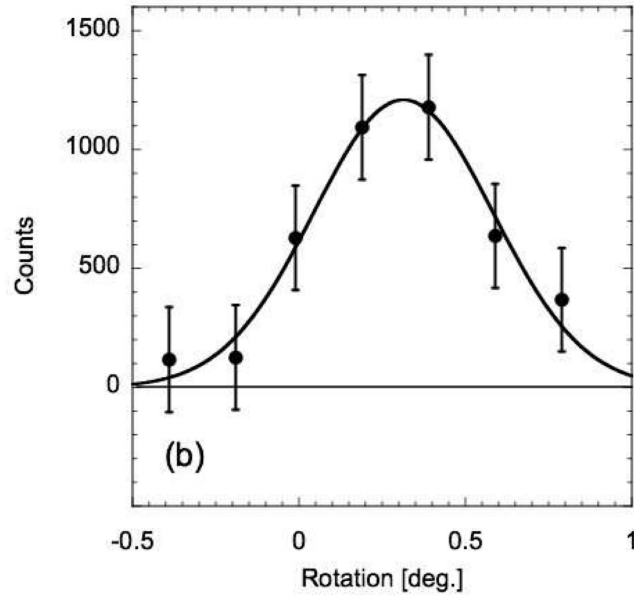
L'orientation du réseau de vortex par rapport aux axes cristallographiques reste la même pour tous les champs magnétiques et les températures explorés. Les figures VIII.8(a) et VIII.8(c) montrent les variations de l'angle caractéristique  $\beta$  avec la température à  $H_a = 0.2 \text{ T}$  et avec le champ magnétique appliqué à  $T = 100 \text{ mK}$ .

Le premier résultat important est qu'aucun changement de la déformation du réseau de vortex n'a été vu au passage de la ligne  $H^*(T)$ .  $H^*$  vaut  $\sim 0.8 \text{ T}$  à basse température. Nous avons mesuré jusqu'à  $1 \text{ T}$ , champ maximum de mesure atteignable. Une explication possible est que la ligne  $H^*$  dépend de l'échantillon et est au dessus de  $1 \text{ T}$  dans notre échantillon. Nous avons en effet vu par des mesures de chaleur spécifique (Cf. section VI.1-a) que la température de transition supraconductrice la plus basse  $T_{c2}$  dépend des échantillons. Il est aussi envisageable que les corrections non-locales à haut champ compensent la diminution de la déformation due à la disparition de l'anisotropie d'ordre 2.

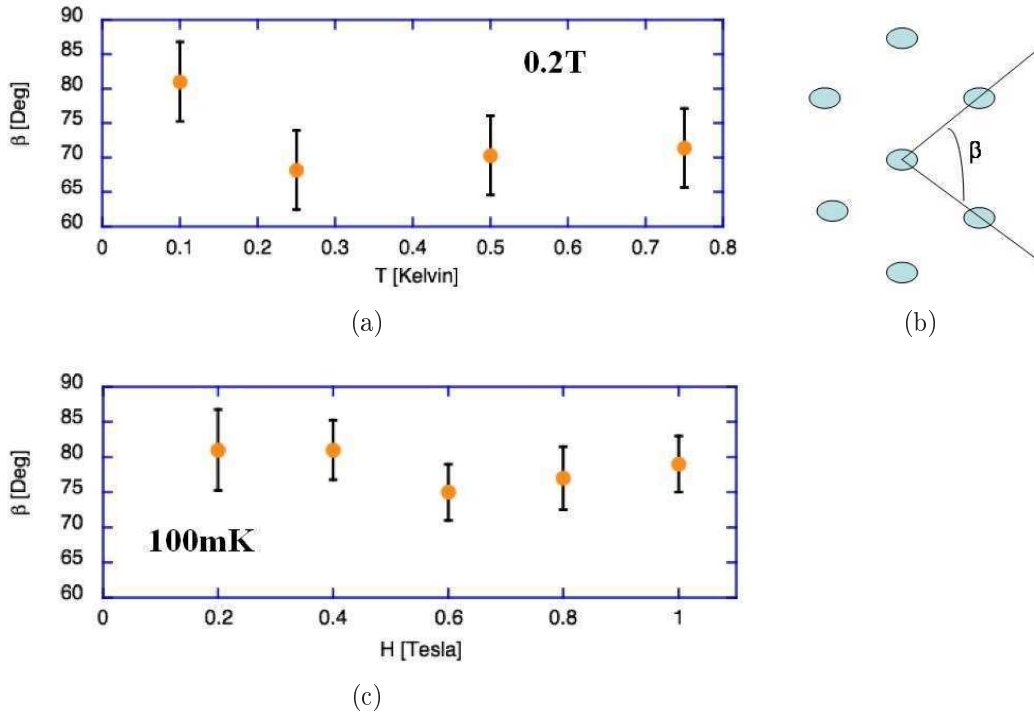
Le résultat que nous allons analyser maintenant est la forte déformation du réseau de vortex qui existe de  $0.2 \text{ T}$  à  $1 \text{ T}$  pour  $T = 100 \text{ mK}$  et de  $100 \text{ mK}$  à  $750 \text{ mK}$  pour  $H_a = 0.2 \text{ T}$ .



**FIG. VIII.6:** *Diffraction de neutrons sur le réseau de vortex de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  à 100 mK (a) : Bruit de fond mesuré à champ nul (b) : Image de diffraction du réseau de vortex. Le bruit de fond en (a) a été soustrait et une somme sur plusieurs angles du champ et de l'échantillon a été effectuée. L'image du faisceau incident au centre a été masquée. Les contours représentent 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 et 3.5 coups par heure et par pixel (une pixel du détecteur =  $8 \times 8 \text{ mm}^2$ ).*



**FIG. VIII.7:** *Intensité intégrée du pic de diffraction en haut à droite de l'image VIII.6(b) en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon et du champ autour de l'axe Y à 0.2 T et 70 mK. La ligne est une gaussienne. Nous en extrayons la longueur de pénétration du champ magnétique à partir de la relation VIII.2,  $\lambda = 3600 \text{\AA}$ .*



**FIG. VIII.8:** (a) : Angle entre les deux vecteurs du réseau réciproque du réseau de vortex  $\beta$  (Cf (b)) en fonction de la température et sous 0.2 T. (b) : Définition de l'angle  $\beta$  qui caractérise la déformation du réseau de vortex. (c) : Angle entre les deux vecteurs du réseau réciproque du réseau de vortex  $\beta$  (Cf. (b)) en fonction du champ magnétique et à 100 mK.

## VIII.7 Interpretation of the deformation of the flux-line lattice

Les défauts du cristal peuvent imposer une orientation préférentielle du réseau de vortex comme cela a été observé pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Cf. [73]). Cependant ils ne conduisent pas à un changement de l'excentricité du réseau. De plus, la diffusion par les défauts métallurgiques dans cette expérience n'est que faiblement anisotrope et semblent équivalentes le long des axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  comme on peut le voir sur la figure VIII.6(a). Il faut donc chercher une origine intrinsèque à cette déformation. Matsunaga et al. [102] développent une théorie de Ginzburg-Landau pour un paramètre d'ordre non conventionnel à deux composantes, l'un de symétrie quatre, l'autre de symétrie deux. Ils montrent que dans la phase bas champ, le réseau de vortex doit être déformé par rapport au réseau hexagonal parfait. Cette théorie de Ginzburg Landau n'est cependant pas valable dans la gamme de température de nos mesures et une analyse supplémentaire est nécessaire.

### Anisotropie de la surface de Fermi :

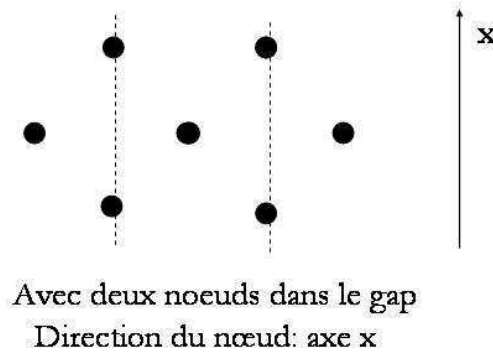
Pour expliquer la stabilité de  $\beta$  avec le champ, nous supposons d'abord que l'anisotropie du tenseur de masse effective,  $(m_{ij})$ , en est l'origine. On se place dans l'hypothèse d'un gap supraconducteur isotrope. Alors le tenseur est le même qu'en phase normale. L'anisotropie du groupe  $T_h$  ne s'exprime que sous champ magnétique et donc le tenseur de masse en phase normal est isotrope dans la limite  $H_a \rightarrow 0$ . Pour être en accord avec notre résultat ( $\beta(H_a) \sim \text{cte}$ ) en ne faisant appel qu'à l'anisotropie de la surface de Fermi sans correction non locale, il faudrait que  $m_{xx}/m_{yy} = 2$ . Une telle anisotropie est peu probable dans un composé cubique, elle n'a pas été observée pour le second champ critique (Izawa et al. rapportent [70] par mesure de conductivité thermique dans le

plan  $ab$  une anisotropie de  $H_{c2}$  dans le plan  $ab$  inférieure à 1%, Kobayashi et al. [79] ne font pas mention d'une forte anisotropie dans leurs mesures de magnétorésistances). De plus cette anisotropie de la surface de Fermi devrait apparaître en dessous de 0.2 T et rester approximativement constante de 0.2 à 1 T. Il n'est donc pas envisageable que l'anisotropie de la surface de Fermi induite sous champ soit responsable de la déformation du réseau de vortex.

### Corrections non locales et anisotropie du gap :

Nous explorons maintenant l'hypothèse d'une anisotropie due à celle du gap supraconducteur. Nous avons vu que si le gap ne comporte pas de zéro, à basse température, l'anisotropie se réduit à celle de la surface de Fermi. Alors à basse température et bas champ, et si la surface de Fermi est isotrope (à bas champ, les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  deviennent équivalents), un réseau hexagonal parfait est attendu. Nous observons l'inverse puisqu'à basse température et à 0.2 T on peut voir sur la figure VIII.8(a) que la déformation augmente d'environ 15%.

Une telle dépendance avec  $T$  peut apparaître pour un supraconducteur non conventionnel ayant des zéros dans le gap. Il faut alors absolument prendre en compte les corrections non locales comme nous l'expliquons section VIII.2. Dans[41], Franz et al. présentent un modèle théorique de London prenant en compte les corrections non locales et pour le cas d'un supraconducteur non conventionnel. Ils calculent l'angle de stabilité du réseau de vortex en fonction de la température et du champ appliqué pour une symétrie du gap supraconducteur  $d_{x^2-y^2}$  avec une surface de Fermi cylindrique. En se basant sur la référence [41] et en supposant que le gap supraconducteur ne comporte que deux zéros le long de l'axe  $\vec{a}$ , nous montrons que le réseau de vortex est déformé avec une orientation unique visible sur la figure VIII.9, i.e. les vortex sont plus proches dans la direction du zéro (la géométrie du réseau maximise le recouvrement des coeurs de vortex qui sont étirés le long de l'axe des zéros du gap). Mais surtout, cette déformation dépend peu du champ magnétique (en  $\sqrt{B}$  au plus et selon la forme du gap autour du zéro). Cela correspond qualitativement à nos observations.



**FIG. VIII.9:** Schéma du réseau de vortex dans l'espace réel soumis à l'influence de l'anisotropie du gap supraconducteur. Ici, deux zéros dans le gap sont considérés selon l'axe  $\vec{x}$ . Les vortex s'attirent dans la direction de ces zéros.

Il ne nous est pas possible de distinguer entre la présence de deux ou quatre zéros dans le gap. En effet, si le gap comporte quatre zéros, la symétrie  $T_h$  peut, sous champ, lever cette dégénérescence d'ordre quatre et conduire à une anisotropie du réseau de vortex d'ordre deux.

L'effet d'impuretés est "positif" : elles vont renforcer la déformation du réseau de vortex pour un paramètre d'ordre non conventionnel pur. Si le paramètre d'ordre n'a pas de zéros "accidentel", le gap supraconducteur peut être annulé selon un petit angle solide autour de la direction du zéro et renforce ainsi le mécanisme responsable de la distorsion du réseau de vortex [6]. Pour un gap



comportant des zéros "accidentels", les effets des défauts est de réduire toute anisotropie. Pour pouvoir se prononcer entre ces deux possibilités, une étude sur un gros cristal de meilleure qualité est nécessaire.

### Corrections non locales et anisotropie de la surface de Fermi :

Nous considérons maintenant les effets des corrections non locales à la théorie de London provenant de l'anisotropie de la surface de Fermi d'ordre quatre et plus. Très récemment, V.-H. Dao a développé la théorie de Ginzburg-Landau pour un supraconducteur de symétrie  $T_h$  en tenant compte des corrections non locales. Ils considèrent un gap supraconducteur isotrope. Le groupe de symétrie  $T_h$  se distingue du groupe cubique  $O_h$  par l'absence d'axe de symétrie par rotation d'ordre quatre (rotation  $\pi/2$ ) selon  $[100]$  (Cf. section III.3).

Dao et al. montrent qu'en prenant en compte les corrections non locales jusqu'à l'ordre 6 (caractéristique de la symétrie  $T_h$  par rapport à la symétrie  $O_h$ , de la même façon que dans le champ électrique cristallin les termes  $O_6^2$  et  $O_6^6$  distinguent le groupe  $T_h$  du groupe  $O_h$ ) le réseau hexagonal déformé est stable lorsque  $H_a$  est parallèle à l'un des axes cristallographiques. Ils se sont basés sur le calcul de la surface de Fermi proposé par Harima et al. [56] et comparé aux mesures de Sugawara et al. [140] pour connaître les termes gradients ( $\prod_i^{2n} < v_{Fi} >_{S,deF}$ ), pour en conclure que la déformation est proche de  $\beta = 70^\circ$ . Cette distorsion peut être stable dans cette symétrie  $T_h$  grâce à l'action antinomique de plusieurs termes de gradients anisotropes. Il ne semble donc pas nécessaire de faire appel à l'anisotropie du gap supraconducteur ni à la présence de zéro dans ce gap pour expliquer la déformation que nous avons observée. Cependant, la théorie de Ginzburg-Landau utilisée par Dao et al. est valable sur une gamme de température et champ restreinte. Ils pensent qu'elle doit se limiter à  $\sim 0.5 \cdot H_{c2}$  et  $0.9 \cdot T_c$  alors que nos mesures ont été faites jusqu'à 100 mK soit 6% de  $T_c$  et 0.2 T soit 9% de  $H_{c2}(T \rightarrow 0)$ . Pour explorer ces gammes de température, une théorie de London avec les corrections non-locales pour le groupe  $T_h$  serait nécessaire.

En théorie de London en tenant compte des corrections non locales, Kogan et al. [81] ont notamment calculé que le réseau stable à bas champ est hexagonal parfait  $\beta = 60^\circ$ . Toute la question est alors de savoir quand est-on "à bas champ" ? Un champ de 0.2 T est-il suffisamment faible pour penser que les corrections non locales à l'anisotropie de la surface de Fermi ne doivent plus influencer la symétrie du réseau de vortex et par là même invalider l'hypothèse de Dao ?

### Effet des deux bandes de conduction :

Lors de l'étude du second champ critique  $H_{c2}(T)$  nous avons mis en évidence la présence de plusieurs bandes de conduction, fait déjà confirmé par G. Seyfarth [131] par mesure de conductivité thermique sous champ magnétique. La supraconductivité dans la bande comportant des quasi-particules lourdes est détruite par un champ faible d'environ 15 mT.

L'effet de la présence de deux bandes sur le réseau de vortex a été étudié expérimentalement sur  $\text{MgB}_2$  par Cubitt et al. [28] et théoriquement par M. Zhitomirsky [154] en théorie de Ginzburg-Landau. Le réseau de vortex de  $\text{MgB}_2$  change d'orientation de  $30^\circ$  entre 0.5 T et 0.9 T. Ils l'expliquent par une diminution de la densité supraconductrice lorsque la supraconductivité dans la bande  $\pi$  est détruite sous champ ( $B_\pi^* \sim 0.3 \text{ T}$ ). A bas champ, c'est la bande  $\pi$  qui détermine l'orientation du champ et grossièrement au dessus de  $B_\pi^*$  l'orientation du champ est conditionnée par la bande  $\sigma$ .

Pour notre composé et cette expérience, le champ le plus faible testé est 0.2T. La supraconductivité dans la bande légère est donc déjà détruite et la forme du réseau de vortex n'est conditionnée que par la bande comportant des quasi-particules lourdes (communication privée avec V.-H. Dao).

## VIII.8 Summary

Par une mesure de diffraction de neutrons aux petits angles par le réseau de vortex de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , nous avons montré que :

- le réseau de vortex de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  pour un champ appliqué le long de l'axe cristallographique [001] est un réseau hexagonal fortement déformé avec une orientation et une forme partiellement constantes sur une large gamme de champ et de température ( $0.2\,T < H < 1\,T$  et  $0.1\,K < T < 0.75\,K$ ). Deux hypothèses sont avancées comme origine de cette déformation :
- le gap supraconducteur est anisotrope avec (au moins) des zéros de long de l'axe [100].
- l'effet de la symétrie  $T_h$  sur l'anisotropie de la surface de Fermi calculée par V.-H. Dao et al. en théorie de Ginzburg-Landau montre qu'un réseau hexagonal déformé peut être stabilisé dans des conditions particulières de composantes de vitesse de Fermi. Ces conditions pourraient être remplies dans le cas de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  au vu du calcul de bande. Ceci ne fait donc pas intervenir une anisotropie du gap supraconducteur. Cependant, la plage de validité de leur théorie ne recoupe pas celle de nos mesures. Un calcul supplémentaire est nécessaire pour pouvoir conclure. A bas champ, cet effet devrait disparaître et un réseau hexagonal parfait est attendu. Une mesure de décoration ou de microscopie à  $\mu\text{SQUID}$  pourrait permettre d'observer le réseau de vortex à bas champ (au moins inférieur à 0.2 T) et de trancher entre les deux hypothèses.
- le réseau de vortex ne se déforme pas au passage de la ligne  $H^* = 0.8T$ , champ pour lequel un changement dans la symétrie de la dépendance angulaire de la conductivité thermique a été observé [70].



# Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons étudié les propriétés physiques et plus particulièrement la supraconductivité de la skutterudite à fermions lourds  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Une part importante du travail est dédiée à la double transition supraconductrice qui a été observée en chaleur spécifique en 2003 [150, 97].

La première partie est consacrée à l'étude de la chaleur spécifique sous champ nul. Nous montrons qu'il est délicat d'extraire le terme électronique,  $\gamma_{el}$ , de la chaleur spécifique et donc d'évaluer l'augmentation de la masse effective des quasi-particules. En effet, l'anomalie Schottky due aux niveaux de champ cristallin calculée par un modèle simple est, à elle seule, supérieure à la mesure. I. Fomin propose un modèle pour calculer cette anomalie Schottky réduite en tenant compte des interactions magnétiques entre ions Pr. La constante de couplage extraite de l'interpolation est cohérente avec celle mesurée par diffusion neutronique [85]. Nous évaluons alors  $\gamma_{el}$  entre 300 et 750 mJ/K<sup>2</sup>.mol. Le large saut en chaleur spécifique à la transition supraconductrice confirme la présence de quasi-particules lourdes ainsi que leur implication dans la supraconductivité, et atteste d'une supraconductivité en couplage fort.

Dans la deuxième partie, nous nous appliquons à clarifier la nature intrinsèque ou extrinsèque de la double transition supraconductrice. Une caractérisation systématique de nombreux échantillons par résistivité, chaleur spécifique et susceptibilité a montré qu'une double transition bien nette est récurrente et qu'elle apparaît dans les meilleurs échantillons (dans les moins bons, une transition très large apparaît). Pourtant l'existence de trois échantillons, dont deux de très bonne qualité, présentant une unique transition supraconductrice étroite à la température critique la plus basse,  $T_{c2}$ , ainsi qu'une large dispersion dans les valeurs du rapport des deux sauts en chaleur spécifique amènent de sérieux doutes sur la nature intrinsèque de la double transition. Plus précisément, nous pensons que la transition supraconductrice à  $T_{c1}$  est d'origine extrinsèque. Nous avançons l'hypothèse qu'elle est due à la présence de lacunes sur le site des praséodymes. Des mesures préliminaires de diffraction de rayon X au 4 cercles à 300 K montrent en effet un taux de lacunes plus élevé pour un échantillon à double transition que pour un échantillon à transition unique.

Par mesure de chaleur spécifique alternative, nous avons établi les diagrammes de phase supraconducteurs sous champ magnétique et sous pression des deux transitions  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ . Un développement expérimental important a été accompli afin de pouvoir mesurer la chaleur spécifique en cellule à enclumes de diamants jusqu'à 500 mK dans un cryostat à  $^3\text{He}$ , et une amélioration dans la technique d'analyse des mesures a permis de déterminer de façon précise les deux températures de transition jusqu'à des pressions supérieures à 4 GPa. Les deux lignes champ-température suivent la même loi physique, elles se distinguent uniquement par leur  $T_c$ . Jusqu'à 0.65 GPa, l'évolution en pression de  $T_{c1}$  est 20% plus petite que celle de  $T_{c2}$ . Cependant l'écart se réduit fortement dès 2 GPa, suggérant que les écarts de comportement à basse pression peuvent être d'origine extrinsèque. Les diagrammes de phase supraconducteurs  $H-T$  et  $T-P$  n'apportent donc pas d'argument en faveur d'une double transition supraconductrice intrinsèque.

Le comportement des  $T_c$  sous pression est singulier : à haute pression ( $P > 1.5$  GPa), les variations volumiques relatives des  $T_c$  sont sept fois moins importantes qu'à basse pression. Nous

avançons l'hypothèse d'un changement sous pression de l'origine de la supraconductivité, associé à une augmentation du gap entre les niveaux de champ cristallin des ions Pr. La supraconductivité serait engendrée au moins en partie par des fluctuations magnétiques ou quadrupolaires à basse pression et uniquement par les phonons à plus haute pression. Cette hypothèse est soutenue par l'étude de la supraconductivité et du schéma de champ cristallin dans la série de composés  $\text{Pr}(\text{Os}_{(1-x)}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$  [44].

L'analyse du second champ critique  $H_{c2}$  a montré le caractère multi-bande de la supraconductivité ainsi que l'état singulet du spin des paires de Cooper (chapitre VII). Nous avons utilisé un modèle à deux bandes en couplage fort, les deux bandes se différenciant par la masse effective de leurs quasi-particules. Ce modèle reproduit précisément la petite courbure positive à bas champ dans  $H_{c2}(T)$ . Depuis, la présence de la supraconductivité dans une bande à quasi-particules légères a été confirmée par conductivité thermique [131].

Nous avons observé par diffraction de neutrons une forte déformation du réseau de vortex stable en température ( $0.1 \text{ K} < T < 0.75 \text{ K}$ ) et en champ ( $0.2 \text{ T} < H < 1 \text{ T}$ ) avec une orientation bien définie (chapitre VIII). Deux hypothèses sont avancées. La première possibilité fait intervenir la présence de zéros dans le gap supraconducteur selon l'axe cristallographique  $\vec{a}$ . Les corrections non locales restent alors importantes même à bas champ le long de cet axe et imposent une orientation et une déformation du réseau de vortex compatibles avec nos observations. Une alternative récemment avancée par V.-H. Dao [29] et basée sur un calcul en théorie de Ginzburg-Landau ne tient compte que des corrections non locales associées à la topologie de la surface de Fermi en symétrie  $T_h$ . A la limite des bas champs, la déformation prédite par Dao doit disparaître. Pour trancher entre ces deux hypothèses, nous proposons de déterminer la forme du réseau à des champs inférieurs à 0.2 T par une autre technique (décoration, ...) ou d'apprécier, par un calcul en théorie de London si, au champ minimum de notre mesure, la déformation prédite par Dao perdurerait. Notons qu'aucun changement dans la déformation du réseau de vortex n'est apparu à  $H^* = 0.8 \text{ T}$ , champ pour lequel un changement de symétrie du gap supraconducteur a été proposé pour expliquer la dépendance angulaire sous champ de la conductivité thermique [70].

Plusieurs questions importantes restent ouvertes et méritent des études expérimentales supplémentaires. En ce qui concerne la double transition supraconductrice, la précision sur le taux de lacunes en Pr déterminé par diffraction de rayon X au 4 cercles sera considérablement améliorée par des mesures à basse température. Nous supposons qu'une corrélation existe entre ce taux de lacunes et l'apparition de la double transition nous permettant ainsi de conclure définitivement sur l'origine extrinsèque de la double transition. D'autres questions fondamentales restent en suspens : la détermination précise de la renormalisation de la masse des quasi-particules et son origine ainsi que la nature et l'origine de la supraconductivité. Des mesures complémentaires sous haute pression ont certainement un rôle important à jouer pour répondre à ces questions. L'étude de la supraconductivité sous pression étendue au dessus de 4 GPa, complétée par une détermination de l'évolution du gap de champ cristallin  $\Delta_{CEF}$  et de la masse effective des quasi-particules, pourrait en effet permettre de corréler trois phénomènes :

- la perte de l'existence des excitations de champ cristallin des ions Pr de basse énergie
- le changement de la nature de la supraconductivité
- et éventuellement la diminution de la renormalisation des masses effectives.

# Conclusion (english)

This thesis is devoted to the study of the physical properties of the heavy fermion skutterudite compound  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , with main emphasis on the properties of the superconducting state. A major part of this work concerns the study of the double superconducting transition, which has been observed in the specific heat [150, 97].

The first part is dedicated to the study of the temperature dependence of the specific heat without magnetic field. We show that the extraction of the electronic term  $\gamma_{el}$  in order to determine the quasi-particle effective mass is delicate, mainly because of the presence of the Schottky anomaly. The analysis with a simple crystal field model is insufficient, as in this case the theoretical Schottky contribution is by its self larger than the total experimental specific heat (Cf. figure V.3). We use the model proposed by I. Fomin to calculate the reduced Schottky anomaly taking into account the magnetic interactions between the Pr ions (Cf. figure V.7). The coupling constant we obtain from the best fit is consistent with that measured by neutron diffraction [85]. We evaluate  $\gamma_{el}$  between 300 and 750 mJ/K<sup>2</sup>.mol. This is consistent with the large jump in the specific heat at the superconducting transition which confirms the existence of heavy quasi-particles, and their implication in the superconductivity, and suggests strong coupling superconductivity (Cf. figure V.14). In the second part we tackle the question of whether or not the double superconducting transition is an intrinsic property. Systematic characterisations on numerous samples from different sources have been carried out by resistivity, specific heat, and magnetic measurements. They show that two sharp transitions regularly appear in the best samples, whereas less good samples show one very broad transition. However we have found three samples (two of which are of very high quality) which show a single sharp transition at the lower transition temperature  $T_{c2}$  (Cf. figures VI.21(b) et VI.27). We also show that even among the best samples there is a large dispersion of values of the ratio of the two jumps in the specific heat (Cf. figure VI.4(a)). These results introduce serious doubts as to the intrinsic nature of the double transition. More precisely we suggest that the superconducting phase at the higher transition temperature  $T_{c1}$  is extrinsic, and that this phase could be due to vacancies on the Pr sites. Indeed preliminary 4 circle x-ray diffraction measurements at room temperature show a higher number of vacancies in a sample with a double transition, than in a single transition sample. Using an A.C. specific heat technique we have established the superconducting phase diagrams of the two transitions,  $T_{c1}$  and  $T_{c2}$ , as a function of magnetic field and high pressure. An important instrumental development was undertaken in order to be able to perform the microcalorimetry measurements in a diamond anvil pressure cell down to 500 mK in a <sup>3</sup>He refrigerator, and considerable improvements to the signal analysis technique allowed the reliable and precise determination of the two transition temperatures up to pressures over 4 GPa (Cf. figure IV.20). The magnetic field dependences of the two transitions are identical (Cf. figure VI.31), implying that the same physical law governs the effect of field on the two phases. Under pressure, up to 0.65 GPa, the rate of decrease of  $T_{c1}$  is 20% less than that of  $T_{c2}$ . However above 2 GPa the two transitions show the same pressure dependence, which suggests that the different behaviours at low pressure might be extrinsic (Cf. figure VI.37). Hence the  $H - T$  and  $P - T$  phase diagrams do not provide any decisive elements for an intrinsic double superconducting transition.

At higher pressures, the dependence of  $T_c$  is unusual. Above 1.5 GPa the relative variation of  $T_c$  versus volume is seven time smaller than at low pressure (Cf. table VI.3). We propose the hypothesis of a change of the superconducting mechanism with pressure, associated with the increase of the gap between the CEF levels of the Pr ions. In this picture a superconducting state mediated for example by magnetic or quadrupolar fluctuations at ambient pressure would become phonon mediated at high pressure. This is backed up by the study of superconductivity and the CEF levels of the alloyed system  $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$  [44] (Cf. figure VI.41(a)). The analysis of the upper critical field,  $H_{c2}$ , shows the multi-band nature of the superconductivity, and the singlet spin state of the cooper pairs (Cf. chapter VII, figure VII.4(a)). We have fitted the temperature dependence of  $H_{c2}$  with a 2 band model in the strong coupling regime. The two bands differ by the effective mass of the quasi-particles. This model correctly fits the small positive curvature of  $H_{c2}(T)$  at low fields (Cf. figure VII.4(b)). Recent thermal conductivity measurements have confirmed the presence of superconductivity in a band of light quasi-particles [131]. Using small angle neutron diffraction, we have observed a large deformation of the vortex lattice, which is independent of temperature (0.1 K-0.75 K) (Cf. figure VIII.8(a)) and field (0.2 T-1 T) (Cf. figure VIII.8(c)) with a well defined orientation (Cf. chapter VIII and figure VIII.6(b)). Two hypotheses are proposed. The first requires the presence of zeros in the gap along the  $a$  axis. In this case the non local corrections are significant even at low field along this axis, and enforce a deformation and orientation of the vortex lattice compatible with our observations. An alternative explanation recently proposed by V.H. Dao is based on Ginzburg-Landau theory, and only takes into account the non local corrections associated with the Fermi surface topology in  $T_h$  symmetry. This issue requires an extension of the experimental and theoretical studies in order to be resolved. We note however that no change in the vortex lattice was found at  $H^*=0.8$  T, where a change in the order parameter symmetry was proposed to explain the angular dependence of the thermal conductivity in field [70].

Several important issues remain open and merit further experimental studies. Concerning the double superconducting transition, 4 circle x-ray diffraction at low temperature will considerably improve the precision of the Pr vacancy rate determination. We suspect that a correlation between this and the appearance of the double transition will exist, and allow a definitive conclusion as to its extrinsic nature. However there remain the important questions of an accurate determination of the quasi-particle mass renormalisation, and the mechanism responsible for it, as well as the nature and mechanism of superconductivity. Further measurements under high pressure have an important role to play, in order to determine the evolution of the CEF gap, and the quasi-particle mass. The main objective will be to correlate the disappearance of the low energy CEF excitations of the Pr ions with the change of the nature of the superconductivity, and the reduction of the quasi-particle mass renormalisation.

# Bibliographie

- [1] <http://www2.kobe-u.ac.jp/~skut/eng/index.html> et <http://skut.phys.metro-u.ac.jp/Adobe/indexineng.html>
- [2] A.A. Abrikosov, *Fundamentals of the THEORY OF METALS*, Elsevier Science Publishers B.V. (1988).
- [3] F.B. Anders, Eur. Phys. J. B, *Composite spin-triplet superconductivity in an  $SU(2) \otimes SU(2)$  symmetric lattice model*, **28**, 9-28 (2002).
- [4] Aoki,-Y., Namiki,-T., Ohsaki,-S., Saha,-S.-R., Sugawara,-H., Sato,-H., *Thermodynamical study on the heavy-fermion superconductor  $PrOs_4Sb_{12}$  : evidence for field-induced phase transition*, J. of Phys. Soc. of Japan **71** (2002) 2098.
- [5] Y. Aoki, A. Tsuchiya, T. Kanayama et al., S.R.Saha, H. Sugawara, H. Sato, W. Higemoto, A. Koda, K. Ohishi, K. Nishiyama, and R. Kadono, *Time-Reversal Symmetry-Breaking Superconductivity in Heavy-Fermion  $PrOs_4Sb_{12}$  Detected by Muon-Spin Relaxation*, Phys. Rev. Lett. **91**, 067003 (2003)
- [6] Yu. S. Barash, A. A. Svidzinski and V. P. Mineev, *Effect of impurities on the low-temperature behavior of the specific heat of anisotropic superconductors in a mixed state*, JETP Lett. **65**, 638 (1997).
- [7] J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [8] E.D. Bauer, A. Slebarski, E.J. Freeman, C. Sirvent, M.B. Maple, *Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound  $CeOs_4Sb_{12}$* , J. Phys. : Condens. Matter **13** (2001) 4495.
- [9] E.D. Bauer, Frederick,-N.-A., Ho,-P.-C., Zapf,-V.-S., Maple,-M.-B., *Superconductivity and heavy fermion behavior in  $PrOs_4Sb_{12}$* , Phys. Rev. B, **65** (2002) 100506.
- [10] D. Bérardan, *Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type  $RM_4Sb_{12}$  : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité*, Thèse de l'université Paris XII (2004).
- [11] E. Bonjour, M. Couach, R. Lagnier, J. Pierre, *Differential calorimetry with compensation of power techniques and applications in the CEN de Grenoble*, Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques **180** (1973) 7.
- [12] E. H. Brandt, *Flux distribution and penetration depth measured by muon spin rotation in high- $T_c$  superconductors*, Phys. Rev. B **37** (1988) 2349.
- [13] E. H. Brandt, *Precision Ginzburg-Landau Solution of ideal vortex lattices for any induction and symmetry*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 2208.
- [14] D.J. Braun et W. Jeitschko, *Preparation and structural investigation of antimonides with the  $LaFe_4P_{12}$  structure*, J. of the Less-Common Metals, **72**, 147 (1980).
- [15] J.P. Brison, A.I. Buzdin, J. Flouquet, P. Lejay, A. Huxley, *Supraconductivité des fermions lourds*, <http://www.spm.cnrs-dir.fr/actions/publications/idp/imagephys97/81-87.pdf>



- [16] S.L. Budko and P.C. Canfield, *Temperature-dependent  $H_{c2}$  anisotropy in  $MgB_2$  as inferred from measurements on polycrystals*, Phys. Rev. B **65**, (2002) 212501.
- [17] L. J. Campbell, M. M. Doria and V.G. Kogan, *Vortex lattice structures in uniaxial superconductors*, Phys. Rev. B **38** 2439 (1988).
- [18] P.-C. Canfield, Z. Fisk, *Growth of single crystals from metallic fluxes*, Phil. Mag. B Phys. Cond. Mat. Elect. Opt. and Magn. Properties, **65** (1992) 1117-23.
- [19] D. Cao, F. Bridges, S. Bushart, E.D. Bauer, et M.B. Maple, *X-ray absorption spectroscopy study of the heavy-fermion superconductor  $PrOs_4Sb_{12}$* , Phys. Rev. B **67** (2003) 180511.
- [20] J.P. Carbotte, *Properties of boson-exchange superconductors*, Rev. of Modern Phys. **62** (1990) 1027.
- [21] Elbert E. M. Chia, M. B. Salamon, H. Sugawara, and H. Sato, *Probing the Superconducting Gap Symmetry of  $PrOs_4Sb_{12}$  : A Penetration Depth Study*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 247003.
- [22] E. Chia, D. Vandervelde, M.B. Salamon, D. Kikuchi, H. Sugawara et H. Sato, *Evolution of superconducting order in  $Pr(Os_{(1-x)}Ru_x)_4Sb_{12}$* , J. Phys. :Cond. Matter **17** (2005) L303.
- [23] T. Cichorek, A.C. Mota, F. Steglich, N.A. Frederick, W.M. Yuhasz, M.B. Maple, *Pronounced enhancement of the lower critical field and critical current deep in the superconducting state of  $PrOs_4Sb_{12}$* , cond. mat. 0409331.
- [24] D.L. Cox, *Quadrupolar Kondo effect in uranium heavy fermion materials ?*, Phys. Rev. Let. **59** (1987) 1240.
- [25] D. L. Cox, M. Jarrellz, *The two-channel Kondo route to non-Fermi-liquid metals*, J. Phys. : Condens. Matter **8** (1996) 9825.
- [26] D.L. Cox, A. Zawadowski, *Exotic Kondo effects in metals : magnetic ions in a crystalline electric field and tunnelling centres*, Advances In Physics **47**(1998) 599.
- [27] R. Cubitt, E. M. Forgan, D. McK. Paul, et al., S. L. Lee, J. S. Abell, H. Mook and P. A. Timmins, *Neutron diffraction by the flux lattice in high- $T_c$  superconductors*, Physica B **180-181** 377 (1992).
- [28] R. Cubitt, M.R. Eskildsen, C.D. Dewhurst, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, *Effects of Two-band superconductivity on the flux lattice in Magnesium Diboride*, Phys. Rev. Let. **91** (2003) 047002.
- [29] V.-H. Dao *Etude théorique de l'état de vortex de nouveaux supraconducteurs :  $MgB_2$  et  $PrOs_4Sb_{12}$* , Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (2005).
- [30] V.-H. Dao et M.E. Zhitomirsky, *Distorsion of vortex lattice in superconductors with tetrahedral symmetry*, en cours de rédaction
- [31] L.E. DeLong, G.P. Meisner, *The pressure dependence of the superconducting transition temperature of  $LaT_4P_{12}$  ( $T = Fe, Ru, Os$ )*, Sol. State Com. **53** (1985) 119.
- [32] A. Demuer, *Etude du Point Critique Magnétique Quantique des Fermions Lourds sous Pression Hydrostatique*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (2000).
- [33] L. De Sa *Etude des propriétés des systèmes désordonnés à basses températures. Mesures de chaleur spécifique dans des quartz irradiés aux neutrons*, Thèse de l'Université scientifique, technologique et médicale de Grenoble (1984).
- [34] S. Drobnik, K. Grube, C. Pfeleiderer, H.V. Löhneysen, E.D. Bauer et M.B. Maple, *AC susceptibility studies of the superconductivity of  $PrOs_4Sb_{12}$* , Physica B : Cond. Mat., **359-361** (2005) 901.
- [35] S. Drobnik, *Specific heat of  $PrOs_4Sb_{12}$* , SCES'04 poster.

- 
- [36] R. J. Elliott, *Resistance Anomalies in Some Rare-Earth Metals*, Phys. Rev. **94** (1954) 564.
  - [37] R.A. Fisher, S. Kim, B.F. Woodfield, N.E. Phillips, L. Taillefer, K. Hasselbach, J. Flouquet, A.L. Giorgi et J.L. Smith *Specific heat of UPt<sub>3</sub> : Evidence for unconventional superconductivity*, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 1411.
  - [38] Z. Fisk, D. C. Johnston, *Aspherical Coulomb scattering of conduction electrons in PrB<sub>6</sub>*, Sol. St. Com. **22** (1977) 359.
  - [39] Z. Fisk et J.P. Remeika *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli et V.K.Pecharsky Editors, **12** (1989) 53.
  - [40] J. Flouquet, *On the Heavy Fermion Road*, Prog. Low. Temp. Phys., Elsevier Science Publication (2004).
  - [41] M. Franz, I. Affleck and M. H. S. Amin, *Theory of Equilibrium Flux Lattices in unconventional superconductors*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1555.
  - [42] N.A. Frederick, M.B. Maple, *Crystalline Electric Field in the electrical resistivity of PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, J. Phys. : Cond. Matter **15** (2003) 4789.
  - [43] N.A. Frederick, Do,-T.-D, Ho,-P.-C, Butch,-N.-P., Zapf,-V.-S. , M.B. Maple, *Superconductivity and crystalline electric field effects in the filled skutterudite series Pr(Os<sub>(1-x)</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B **69** (2004) 24523.
  - [44] N.A. Frederick, T.-A. Sayles, M.B. Maple, *Evolution of crystalline electric field effects, superconductivity, and heavy-fermion behavior in the specific heat of Pr(Os<sub>(1-x)</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B **71** (2005) 64508.
  - [45] P. Fulde, L.L Hirst, A. Luthier, *Superconductors containing Impurities with crystal-field split energy levels*, Z. Physik **230** (1970) 155.
  - [46] P. Fulde *Structural and Magnetic Phase Transitions in Metallic Singlet Ground State Systems*, Z. Physik B **20** (1975) 89.
  - [47] P. Fulde, J. Jensen *Electronic heat capacity of the rare-earth metals*, Phys. Rev. B **27** (1983) 4085.
  - [48] R. Gilardi, J. Mesot, A. Drew, U. Divakar, S. L. Lee, E. M. Forgan, O. Zaharko, K. Conder, V. K. Aswal, C. D. Dewhurst, R. Cubitt, N. Momono, M. Oda, *Direct Evidence for an Intrinsic Square Vortex Lattice in the Overdoped High-T<sub>c</sub> Superconductor La<sub>1.83</sub>Sr<sub>0.17</sub>CuO<sub>4+δ</sub>*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 217003.
  - [49] L. Glémot, J.P. Brison, J. Flouquet, A.I. Buzdin, D. Jaccard, *Strong coupling superconductivity in heavy fermion systems*, Physica C, **317-318** (1999) 73.
  - [50] E. A. Goremychkin, R. Osborn, E. D. Bauer, M. B. Maple, N. A. Frederick, W. M. Yuhasz, F. M. Woodward, J. W. Lynn, *Crystal Field Potential of PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> : Consequences for Superconductivity*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 157003.
  - [51] G.E. Volovik, L.P. Gor'kov, *Superconducting classes in heavy fermions systems*, Sov. Phys. JETP **61** (1985) 843.
  - [52] L.P. Gor'kov, *Superconductivity in heavy fermions systems*, Sov. Sci. Rev. A. Phys. **9** (1987) 1.
  - [53] Jun Goryo, *Phenomenology for multiple phases in the heavy-fermion skutterudite superconductor PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B **67** (2003) 184511.
  - [54] T. Goto, Y. Nemoto, K. Sakai, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, H. Hazama, et K. Onuki, H. Sugawara, et H. Sato, *Quadrupolar effect and rattling motion in the heavy-fermion superconductor PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12b</sub>*, Phys. Rev. B **69** (2004) 180511.

- [55] K. Grube, S. Drobnik, C. Pfeiderer, H.v. Löhneysen, E.D. Bauer, M.B. Maple, *Specific heat and AC susceptibility studies of the superconducting phase diagram of  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , proposé pour publication.
- [56] H. Harima et K. Takegahara, *Fermi surfaces of  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  based on the LDA+U method*, Physica B **359-361** (2005) 920.
- [57] K. Hasselbach, L. Taillefer, J. Flouquet, *Critical point in the superconducting phase diagram of  $\text{UPt}_3$* , Phys. Rev. Let. **63** (1989) 93.
- [58] Raphaël P. Hermann, *Einstein Oscillators in Thallium Filled Antimony Skutterudites*, Phys. Rev. Let. **90** (2003) 135505.
- [59] P.-C. Ho, V.S. Zapf, E.D. Bauer, N.A. Frederick, M.B. Maple, *Superconducting and normal state properties of the heavy fermion compound  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , Int. J. Mod. Phys. B **16** (2002) 3008.
- [60] P.-C. Ho, N.A. Frederick, V.S. Zapf, E.D. Bauer, T.D. Do, M.B. Maple, A.D. Christianson, A.H. Lacerda, *High-field ordered and superconducting phases in the heavy-fermion compound  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , Phys. Rev. B **67** (2003) 180508.
- [61] A. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake, *Signatures of valence fluctuations in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  under high pressure*, Phys. Rev. B **69** (2004) 024508.
- [62] T. Hotta, *Unconventional Superconductivity of the Filled Skutterudites emerging in the Transition Region between Singlet and Triplet States*, cond. mat. (2004) 0410100.
- [63] T. Hotta, *Magnetic fluctuations of the Filled Skutterudites emerging in the Transition Region between Singlet and Triplet States*, Phys. Rev. Let. **94**(2005) 067003.
- [64] T. Hotta, *Microscopic approach to magnetism and superconductivity of f-Electron Systems with Filled Skutterudite Structure*, cond. mat. (2005) 0504052.
- [65] M.T. Hutchings, *Point charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields*, Solid State Physics, Advances in Research and Applications, volume 16, (1964) Academic press, New York and London
- [66] A. Huxley, P. Rodière, D.M. Paul, N. van Dijk, R. Cubitt, and J. Flouquet, *Realignment of the flux-line lattice by a change in the symmetry of superconductivity in  $\text{UPt}_3$* , Nature, **406** 160 (2000).
- [67] A. Huxley, *Vortices in unconventional superconductors and superfluids.*, Eds. G. Volovik and N. Schopohl, (Springer-Verlag, 2001) p. 301
- [68] Huxley, A. D., Measson, M.-A., Izawa, K., Dewhurst, C. D., Cubitt, R., Grenier, B., Sugawara, H., Flouquet, J., Matsuda, Y., Sato, H., *Flux-line lattice distortion in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , Phys. Rev. Let. **93** ( 2004) 187005.
- [69] M. Ichioka, N. Nakai, and K. Machida, *On Superconducting Double Transition in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , J. of the Phys. Soc. of Japan **72**, 1322 (2003).
- [70] K. Izawa, Y. Nakajima, J. Goryo, Y. Matsuda, S. Osaki, H. Sugawara, H. Sato, P. Thalmeier, K. Maki, *Multiple Superconducting Phases in New Heavy Fermion Superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , Phys. Rev. Let. **90** (2003) 117001.
- [71] E. Janod, *Elaboration et propriétés thermodynamiques de supraconducteurs à haute température : le cas de  $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$* , Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1996).
- [72] W. Jeitschko, D. Braun,  *$\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  with filled  $\text{CoAs}_3$ -type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides*, Acta Cryst. (1977) 3401.

- 
- [73] S. T. Johnson, E. M. Forgan, S. H. Lloyd et al., *Flux-line lattice structures in untwinned  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 2792.
  - [74] R. Joynt, L. Taillefer, *The superconducting phases of  $UPt_3$* , Rev. of Mod. Phys. **74** (2002) 235.
  - [75] Kadowaki, K.; Woods, S.-B. *Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-Fermion compounds*, Sol. State Com. **58** (1986) 507
  - [76] P. G. Kealey, T. M. Riseman, E. M. Forgan et al., L. M. Galvin, A. P. Mackenzie, S. L. Lee, D. McK. Paul, R. Cubitt, D. F. Agterberg, R. Heeb, Z. Q. Mao, and Y. Maeno, *Reconstruction from the small-angle neutron scattering measurements of the real space magnetic field distribution in the mixed state of  $Sr_2RuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **84** 6094 (2000)
  - [77] J.B. Ketterson, S.N. Song, *Superconductivity*, Cambridge University Press (1999).
  - [78] C. Kittel, *Quantum theory of solids*, John Wiley and Sons (1963).
  - [79] M. Kobayashi, H. Sato, H. Sugawara, H. Fujiwara, Y. Aoki, *Novel features in the flux flow resistivity of the heavy fermion superconductor  $PrOs_4Sb_{12}$* , cond. mat. 0504396 (2005).
  - [80] V. G. Kogan, A. Gurevich, J.H. Cho, D.C. Johnston, Ming Xu, J.R. Thompson, A. Martynovich, *Nonlocal electrodynamics and low temperature magnetization of clean high- $\kappa$  superconductors*, Phys. Rev B **54** (1996) 12386.
  - [81] V. G. Kogan, M. Bullock, B. Harmon, P. Miranovic, Lj. Dobrosavljevic-Grujic, P. L. Gammel and D. J. Bishop, *Vortex lattice transitions in borocarbides*, Phys. Rev. B **55**, R8693 (1997).
  - [82] M. Kohgi, K. Iwasa, M. Nakajima, et al., N. Metoki, Araki, N. Bernhoeft, J-M Mignot, A. Gukasov, H. Sato, Y. Aoki and H. Sugawara, *Evidence for Magnetic-field-induced Quadrupolar Ordering in the Heavy Fermion Superconductor  $PrOs_4Sb_{12}$*  J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1002.
  - [83] H. Kotegawa, M. Yogi, Y. Imamura, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, S. Ohsaki, H. Sugawara, Y. Aoki, and H. Sato, *Evidence for Unconventional Strong-Coupling Superconductivity in  $PrOs_4Sb_{12}$  : An Sb Nuclear Quadrupole Resonance Study*, Phys. Rev. Letters **90** (2003) 027001.
  - [84] A.C. Kraemer, C.A. Perottoni, J.A.H. de Jornada *Isothermal equation of state for the skutterudites  $CoSb_3$  and  $LaFe_3CoSb_{12}$* , Sol. State Com. **133** (2005) 173.
  - [85] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, K. Kaneko, S. Raymond, M.-A. Measson, J. Flouquet, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, *Direct Observation of Quadrupolar Excitons in the Heavy-Fermion Superconductor  $PrOs_4Sb_{12}$* , Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 107003.
  - [86] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, K. Kaneko, S. Araki, N. Metoki, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, *Magnetic Excitations in the Heavy-Fermion Superconductor  $PrOs_4Sb_{12}$* , J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1438
  - [87] L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus*, Editions MIR, Moscou, (1990).
  - [88] Larkin et Khmel'nitskiĭ, *Virial expansion for magnetic impurities in metals*, Soviet Phys. JETP **31** (1970) 958.
  - [89] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, N.E. Phillips, *Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system*, Cryogenics **43** (2003) 369.
  - [90] K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf, *The Raising of the angular momentum degeneracy of f-electron terme by cubic crystal fields*, J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 1381.

- [91] A.J. Leggett, *A theoretical description of the new phases of liquid  $^3\text{He}$* , Rev. of. Mod. Phys. **47** (1975) 331.
- [92] R. W. McCallum, W. A. Fertig, C. A. Luengo, M. B. Maple, E. Bucher, J. P. Maita, A. R. Sweedler, L. Mattix, P. Fulde, J. Keller, *Superconducting Properties of the Singlet-Ground-State System (LaPr)Sn<sub>3</sub>*, Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1620.
- [93] D. E. MacLaughlin, J. E. Sonier, R. H. Heffner, O. Bernal, Ben-Li-Young, M.-S. Rose, G.D. Morris, E.D. Bauer, T.D. Do, M.B. Maple, *Muon Spin Relaxation and Isotropic Pairing in Superconducting PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12b</sub>*, Phys. Rev. Lett. **89**, 157001 (2002).
- [94] K. Maki, H. Won, P. Thalmeier, Q. Yuan, K. Izawa and Y. Matsuda, *Multiphase superconductivity in skutterudite PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12b</sub>*, Europhys. Letters. **64** (2003) 496.
- [95] M.B. Maple, P.-C. Ho, V.S. Zapf, N.A. Frederick, E.D. Bauer, W.M. Yuhasz, F.M. Woodward et J.W. Lynn *Heavy fermion superconductivity in the filled skutterudite compound PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12b</sub>*, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 23.
- [96] M.B. Maple, Ho,-P.-C, Zapf,-V.-S., W.M. Yuhasz, N.A. Frederick, E.D. Bauer, *Heavy fermion superconductivity in the filled skutterudite compound PrOr<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Physica C **388-389** (2003) 549.
- [97] M.B. Maple, Ho,-P.-C, Zapf,-V.-S., N.A. Frederick, E.D. Bauer, W.M. Yuhasz, F.M. Woodward, J.W. Lynn, *Heavy fermion superconductivity in the filled skutterudite compound PrOr<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, J. Phys. Soc. of Jpn. **71** (2003) Suppl. 23.
- [98] M.B. Maple, Ho,-P.-C, N.A. Frederick, Zapf,-V.-S., W.M. Yuhasz, E.D. Bauer, A.D. Christianson, A.H. Lacerda, *Superconductivity and the high-field ordered phase in the heavy fermion compound PrOr<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, J. Phys. Cond. Mat. **15** (2003) S2071.
- [99] F. Marsiglio, J.P. Carbotte, *Strong-coupling corrections to Bardeen-Cooper-Schrieffer ratios*, Phys. Rev. B **33** (1986) 6141.
- [100] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, G. G. Lonzarich, *Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds*, Nature **394** (1998) 39.
- [101] M. Matsumoto, M. Koga *Exciton Mediated Superconductivity in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12b</sub>*, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1135.
- [102] Y. Matsunaga, M. Ichioka and K. Machida, *Vortex State in Double Transition Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **92** 157001 (2004).
- [103] I.I. Mazin and V.P. Antropov, *Electronic structure, electron-phonon coupling, and multiband effects in MgB<sub>2</sub>*, Physica C **385**, 49 (2003).
- [104] K. Miyake, O. Narikiyo and Y. Onishi, *Superconductivity of Ce-based heavy fermions under pressure : Valence fluctuation mediated pairing associated with valence instability of Ce*, Physica B **259-261** (1999) 676.
- [105] M.-A. Measson, D. Braithwaite, J. Flouquet, G. Seyfarth, J.P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, H. Sugawara, and H. Sato, *Superconducting phase diagram of the filled skutterudite PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev.B. **70** (2004) 064516.
- [106] M.-A. Measson, J.P. Brison, G. Seyfarth, D. Braithwaite, G. Lapertot, B. Salce, J. Flouquet, E. Lhotel, C. Paulsen, H. Sugawara, H. Sato, P.C. Canfield, K. Izawa and Y. Matsuda, *Superconductivity of the filled skutterudite PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> : Phase diagram and characterizations*, Physica B Cond. Mat. **359-361** (2005) 827.
- [107] M.-A. Measson, D. Braithwaite, B. Salce, J. Flouquet, G.. Lapertot, J. Pécaut, G.. Seyfarth, J.P. Brison, H. Sugawara, H. Sato, *Nature of the double superconducting transition in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> ?*, accepté pour publication dans Physica B.

- 
- [108] V.P. Mineev, K. Samokhin, *Introduction to Unconventional Superconductivity*, Grodon and Breach Science Publishers (1999).
  - [109] K. Miyake, H. Kohno, and H. Harima, *A theory of new type of heavy-electron superconductivity in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  : quadrupolar-fluctuation mediated odd-parity pairings*, J. of Phys. Cond. Matter **15** (2003) L275-84.
  - [110] P. Morin, D. Schmitt, E. du Tremolet de Lacheisserie, *Magnetic and quadrupolar properties of  $\text{PrPb}_3$* , J. of Magn. Mag. Mat. **20** (1982) 257.
  - [111] E.J. Nicol, J.P. Carboten *Properties of the superconducting state in a two-band model*, Phys. Rev. B **71** (2005) 054501.
  - [112] N. Oeschler, P. Gegenwart et F. Steglich, N.A. Frederick, E.D. Bauer et M.B. Maple, *Thermal expansion of the skutterudite superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , Acta Phys. Pol. B **34** (2003) 959.
  - [113] N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Weickert, I. Zerec, P. Thalmeier, et F. Steglich, E.D. Bauer, N.A. Frederick et M.B. Maple,  *$B-T$  phase diagram of  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  studied by low-temperature thermal expansion and magnetostriction*, Phys. Rev. B **69** (2004) 235108.
  - [114] X. Oudet *Chaleur spécifique des solides à basse température*, Annales fondation Louis de Broglie **26** (2001) 639.
  - [115] D. McK. Paul, C. V. Tomy, C. M. Aegerter, R. Cubitt, S. H. Lloyd, E. M. Forgan, S. L. Lee, and M. Yethiraj, *Nonlocal effects and vortex lattice transitions in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$* , Phys. Rev. Lett **80** (1998) 1517.
  - [116] C.Paulsen, *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism : Structural and Macroscopic Techniques - Yesa 1999* (F. Palacio, E. Ressouche et J. Schweizer, rédacteurs), p.1 (Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2001).
  - [117] J. Pelliott, P.G. Dawber, *Symmetry in Physics*, volume 1, Principles and simple applications
  - [118] G. Preosti, H. Kim and P. Muzikar, *Unconventional superconducting order parameters without nodes : the density of state and impurity scattering*, Phys. Rev. B **50**, 13638 (1994).
  - [119] M. Prohammer and E. Schachinger, *Upper critical field of superconducting anisotropic polycrystals*, Phys. Rev. B **36**, 8353 (1987).
  - [120] S. Raymond, J. Flouquet, K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, K. Kaneko, N. Metoki, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, *Magnetic Excitations in the Heavy-Fermion Superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12b}$* , Physica B **359-361** (2005) 898.
  - [121] P. Rodière, *Supraconductivité et magnétisme dans le composé à électrons fortement corrélés  $\text{UPt}_3$* , Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (2001).
  - [122] C.R. Rotunud, B. Andraka, *Magnetoresistance of  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  : search for the evidence of heavy fermion behavior*, J. of Applied Phys. **97** (2005) 10A927.
  - [123] C.R. Rotunud, P. Kumar, B. Andraka, *A collective heavy fermion state and superconductivity in  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  : specific heat and susceptibility study*, cond. mat 0402599.
  - [124] T. Sakakibara , T. Tayama, T. Onimaru, D. Aoki, Y. Onuki, H. Sugawara, Y. Aoki et H. Sato, *Quadrupole ordering and multipole interactions in Pr-based compounds*, J. Phys. :Cond. Matter **15** (2003) S2055.
  - [125] B. Salce, J. Thomasson, A. Demuer, J.J. Blanchard, J.M. Martinod, L. Devoille and A. Guillaume, *Versatile Device for Low Temperature in-situ Generation of Forces up to 25 kN : Application to Hydrostatic Pressure Experiments*, Rev. Sci. Inst. **71**(6), 2461 (2000).
  - [126] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials*, Science **272** (1996) 1325.

- [127] B. C. Sales *Filled Skutterudites*, Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths **33** chap. 211 (2003) 1, édité par Gschneidner, Bünzli et Pecharsky, Elsevier Science.
- [128] N.K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde, T. Komatsubara, *Strong coupling between local moments and superconducting 'heavy' electrons in UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>*, Nature **410** (2001) 340.
- [129] H. Sato, H. Sugawara, T. Namiki, S.R. Saha, S. Osaki, T.D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai et Y. Onuki, *Exotic behaviours in the Pr-based filled skutterudites*, J. Phys. :Cond. Matter **15** (2003) S2063.
- [130] I.A. Sergienko, S.H. Curnoe, *Superconducting states in the tetrahedral compound PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B **70** (2004) 144522.
- [131] G. Seyfarth, J.-P. Brison, M.-A. Méasson, J. Flouquet, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato, *Multiband superconductivity in the heavy fermion compound PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. Let. **95** (2005) 107004
- [132] R. Shiina, *Multipolar Moments in Pr-based Filled-Skutterudite Compounds with Singlet-Triplet Crystal-Field Levels*, J. Phys. Soc. Japan **73** (2004) 2257.
- [133] R. Shiina, Y. Aoki, *Theory of Field-Induced Phase Transition in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, J. Phys. Soc. Japan **73** (2004) 541.
- [134] R. Shiina, M. Matsumoto, M. Koga, *Crystal-Field Excitations, Magnetic-Field-Induced Phase Transition and Neutron-Scattering Spectra in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, J. Phys. Soc. Japan **73** (2004) 3453.
- [135] I. Shirotni, T. Noro, J. Hayashi, C. Sekine, R. Giri et T. Kikegawa, *X-ray study with synchrotron radiation for P- and Sb-based skutterudite compounds at high pressures*, J. Phys. :Cond. Matter **16** (2004) 7853.
- [136] L. Shu, D.E. MacLaughlin, R. H. Heffner, J. E. Sonier, G. D. Morris, O. O. Bernal, F. Callaghan, J. E. Sonier, A. Bosse, J. E. Anderson, W. M. Yuhasz, N. A. Frederick, M. B. Maple, *Penetration depth, symmetry breaking, and gap nodes in superconducting PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, cond. mat. 0502226 (2005).
- [137] S.V. Shulga, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke, and K. Krug, *Upper Critical Field Peculiarities of Superconducting YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C and LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C*, Phys. Rev. Letters **80**, 1730 (1998).
- [138] M. Sigrist et K. Ueda, *Phenomenological theory of unconventional superconductor*, Rev. of Modern Phys. **63** (1991) 239.
- [139] H. Suderow, S. Vieira, J. D. Strand, S. Bud'ko, P. C. Canfield, *Very-low-temperature tunneling spectroscopy in the heavy-fermion superconductor PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B **69** (2004) 060504.
- [140] H. Sugawara, S. Osaki, S.R. Saha, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, H. Harima, K. Oikawa, *Fermi surface of the heavy fermion superconductor PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B **66** (2002) 220504.
- [141] H. Sugawara, M. Kobayashi, S. Osaki, S.R. Saha, T. Namiki, Y. Aoki, H. Sato, *Transport properties of the heavy fermion superconductor PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B **72** (2005) 014519.
- [142] H. Suhl, B.T. Matthias, L.R. Walker, *Bardeen-Cooper-Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands*, Phys. Rev. Let. **3** (1959) 552.
- [143] P.F. Sullivan and G. Seidel, *Steady-State, AC-Temperature Calorimetry*, Phys. Rev. **173**, 679 (1968).
- [144] A. Sulpice, P. Gandit, J. Chaussy, J. Flouquet, D. Jaccard, P. Lejay, J.-L. Tholence, *Thermodynamic and transport properties of UPt<sub>3</sub>*, J. of Low Temp. Phys. **62**, 39 (1986).

- 
- [145] K. Takegahara, H Harima et A Yanase, *Crystal Electric Fields for Cubic Point Groups*, J. of the Phys. Soc. of Jap. **70** (2001) 1190.
  - [146] T. Tayama, T. Sakakibara, H. Sugawara, Y. Aoki et H. Sato, *Magnetic Phase Diagram of the Heavy Fermion Superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , J. of Phys. Soc. of Japan **72** (2003) 1516.
  - [147] T. Trappmann, H. v. Löhneysen, L. Taillefer, *Pressure dependence of the superconducting phases in  $\text{UPt}_3$* , Phys. Rev. B **43** (1991) 13714.
  - [148] N. Tsujii, H. Kontanin, et K. Yoshimura, *Universality in Heavy Fermion Systems with General Degeneracy*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 057201.
  - [149] E. Vincent, J. Hammann, L. Taillefer, K. Behnia, N. Keller, J. Flouquet, *Low-field diamagnetic response of the superconducting phases in  $\text{UPt}_3$* , J. of Phys. Cond. Mat. **3** (1991) 3517.
  - [150] R. Vollmer, A. Faißt, C. Pfleiderer, H. v. Löhneysen, E.D. Bauer, P.-C. Ho, V. Zapf and M.B. Maple, *Low-Temperature Specific Heat of the Heavy-Fermion Superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$* , Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 057001 .
  - [151] I. R. Walker, F. M. Grosche, D. M. Freye and G. G. Lonzarich, *The normal and superconducting states of  $\text{CeIn}_3$  near the border of antiferromagnetic order* Physica C **282-287** (1997) 303.
  - [152] R.M. White, P. Fulde, *Excitonic mass enhancement in Praseodymium*, Phys. Rev. Let. **47** (1981) 1540.
  - [153] M. Yogi, H. Kotegawa, Y. Imamura, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Sugawara et H. Sato, *Sb-NQR probe for superconducting properties in the Pr-based filled-skutterudite compound  $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$* , Phys. Rev. B **67** (2003) 180501.
  - [154] M.E. Zhitomirsky, V.H. Dao, *Ginzburg-Landau theory of vortices in a multigap superconductor*, Phys. Rev. B **69** (2004) 054508.
  - [155] G.E. Zwicknagl, J.W. Wilkins, *Measured width of superconducting transition : quantitative probe of macroscopic inhomogeneities*, Phys. Rev. Let. **53** (1984) 1276.





# Liste des publications et communications relatives à ce travail de thèse

## Publication :

- M.-A. Measson, D. Braithwaite, J. Flouquet, G. Seyfarth, J.-P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, H. Sugawara, H. Sato  
Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 70, pp. 64516-1-8, (2004)  
*Superconducting phase diagram of the filled skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$*
- A.D. Huxley, M.-A. Measson, K. Izawa, C.D. Dewhurst, R. Cubitt, B. Grenier, H. Sugawara, J. Flouquet, Y. Matsuda, H. Sato  
Physical Review Letters, Vol. 93, pp. 187005/1-4, (2004)  
*Flux-line lattice distortion in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$*
- G. Knebel, M.-A. Measson, M.-A., B. Salce, D. Aoki, D. Braithwaite, J.-P. Brison, J. Flouquet  
Journal of Physics : Condensed Matter, Vol. 16, pp. 8905-22, (2004)  
*High-pressure phase diagrams of  $\text{CeRhIn}_5$  and  $\text{CeCoIn}_5$  studied by ac calorimetry*
- G. Seyfarth, J.-P. Brison, M.-A. Méasson, J. Flouquet, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato  
Physical Review Letters, Vol. 95, pp. 107004 (2005)  
*Multiband superconductivity in the heavy fermion compound  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$*
- K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, K. Kaneko, N. Metoki, S. Raymond, M.-A. Measson, J. Flouquet, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato  
Physical Review Letters, Vol. 95, (2005) 107003  
Direct Observation of Quadrupolar Excitons in the Heavy-Fermion Superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$
- J. Derr, G. Knebel, G. Lapertot, B. Salce, M.-A. Measson, J. Flouquet  
proposé à Journal of Physics : condensed matter  
Valence and magnetic ordering in intermediate valence compounds :  $\text{TmSe}$  versus  $\text{SmB}_6$

## Proceeding de congrès :

- M.-A. Measson, J.P. Brison, G. Seyfarth, D. Braithwaite, G. Lapertot, B. Salce, J. Flouquet, E. Lhotel, C. Paulsen, H. Sugawara, H. Sato, P.C. Canfield, K. Izawa and Y. Matsuda  
Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 26-30

July 2004

Physica B Condensed Matter, Vol. 359-361, pp. 827-829, (2005)

*Superconductivity of the filled skuterrudite  $PrOs_4Sb_{12}$  : Phase diagram and characterizations*

- M.-A. Measson, D. Braithwaite, B. Salce, J. Flouquet, G.. Lapertot, J. Pécaut, G.. Seyfarth, J.P. Brison, H. Sugawara, H. Sato  
 Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2005  
 Accepted by the conference lecture committee of SCES 2005  
*Nature of the double superconducting transition in  $PrOs_4Sb_{12}$  ?*

#### Communications dans des congrès internationaux :

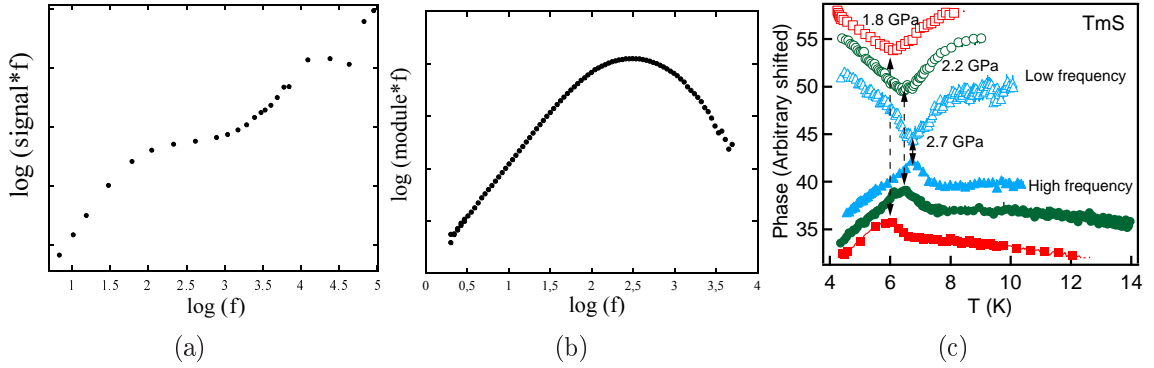
- M.-A. Measson, J.P. Brison, G. Seyfarth, D. Braithwaite, G. Lapertot, B. Salce, J. Flouquet, E. Lhotel, C. Paulsen, H. Sugawara, H. Sato, P.C. Canfield, K. Izawa and Y. Matsuda  
 Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 26-30 July 2004  
 Physica B Condensed Matter, Vol. 359-361, pp. 827-829, (2005), Oral  
*Superconductivity of the filled skuterrudite  $PrOs_4Sb_{12}$  : Phase diagram and characterizations*
- M.-A. Measson, D. Braithwaite, B. Salce, J. Flouquet, G.. Lapertot, J. Pécaut, G.. Seyfarth, J.P. Brison, H. Sugawara, H. Sato  
 Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2005, Oral  
*Nature of the double superconducting transition in  $PrOs_4Sb_{12}$  ?*

#### Communications dans des congrès nationaux :

- M.-A. Measson, D. Braithwaite, B. Salce, G.Lapertot, J. Flouquet, J-P Brison, G. Seyfarth, E. Lhôtel, C. Paulsen H. Sugawara, H. Sato and P.C. Canfield  
 Groupe de recherche N.E.E.M. 2004, Poster  
*Superconducting phase of  $PrOs_4Sb_{12}$  : characterizations and phase diagrams under magnetic field and under pressure*
- M.-A. Méasson, A. D. Huxley, D. Braithwaite, J. Flouquet, G. Lapertot, B.Grenier, C.D. Dewhurst, R. Cubitt, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato  
 Journées de la Matière Condensée 9, Nancy (2004), Oral  
*Diffraction aux petits angles de neutrons sur le réseau de vortex de  $PrOs_4Sb_{12}$*
- M.-A. Measson, D. Braithwaite, B. Salce, J. Flouquet, G.. Lapertot, J. Pécaut, G.. Seyfarth, J.P. Brison, H. Sugawara, H. Sato  
 Groupe de recherche N.E.E.M. 2005, Oral  
*Double transition supraconductrice du composé à fermions lourds  $PrOs_4Sb_{12}$  ?*

# Annexe - Model of ac calorimetry

Certains problèmes expérimentaux persistent lors des mesures de chaleur spécifique alternative sous pression. En effet, le modèle simple (Cf. section IV.2-d.1 pour le modèle simple et pour l'exposé des problèmes) ne permet pas d'expliquer, par exemple, la remontée à haute fréquence de la caractérisation  $\log(\text{signal} \cdot \omega)$  versus  $\log \omega$ , ni l'inversion avec la fréquence du rapport entre la phase du signal et la chaleur spécifique de l'échantillon.



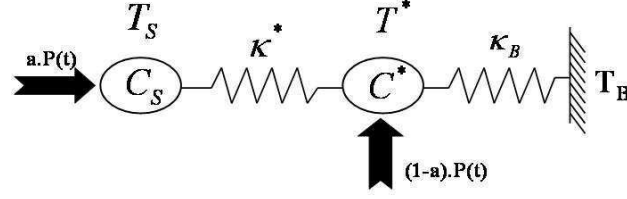
**FIG. 10:** (a) : Caractérisation en fréquence d'un montage de calorimétrie alternative dans une cellule à enclumes diamant à chauffage par laser (b) : Caractérisation en fréquence d'un montage de calorimétrie alternative dans une cellule à enclumes diamant à chauffage par effet Joule (c) : Phase du composé TmS mesurée à haute et basse fréquence pour plusieurs pressions.

Afin de comprendre les différents problèmes de cette technique, nous allons analyser un modèle légèrement plus élaboré. Nous essayerons également, à partir de ce modèle, de comprendre qualitativement la contribution de l'environnement à la chaleur spécifique mesurée ainsi que la validité semi-quantitative des sauts en chaleur spécifique rapportés.

## Model of ac calorimetry with a non perfect thermal contact between the sample and the temperature measurement

Supposons que le contact thermique entre l'échantillon et le thermocouple ne soit pas parfait et supposons qu'une partie de la puissance émise par le chauffage s'applique sur les fils du thermocouple (hypothèse vraie lors du chauffage par laser dans nos cellules). Nous utilisons alors le modèle décrit par la figure 11.

$C_S$ ,  $C^*$ ,  $\kappa^*$  et  $\kappa_B$  représentent successivement la chaleur spécifique de l'échantillon, des fils du thermocouple, la fuite thermique entre l'échantillon et le thermocouple et entre le thermocouple et le bain thermique. La mesure d'oscillation de température se fait sur  $C^*$ . La puissance de chauffage se partage entre l'échantillon et les fils du thermocouple.


 FIG. 11: *Modèle de calorimétrie alternative*

Ecrivons les équations de la chaleur :

$$\begin{aligned} C_S \cdot \frac{dT_S}{dt} &= a \cdot P_0 - \kappa^* \cdot (T_S - T^*) \\ C^* \cdot \frac{dT^*}{dt} &= (1 - a) \cdot P_0 + \kappa^* \cdot (T_S - T^*) + \kappa_B \cdot (T_B - T^*) \end{aligned} \quad (9)$$

On pose, en notation complexe :

$$\begin{aligned} T_S &= T_{0S} + T_{acS} \cdot e^{i\omega t} \\ T^* &= T_0^* + T_{ac}^* \cdot e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (10)$$

Utilisant 9 et 10, nous obtenons les élévations moyennes de température :

$$\begin{aligned} T_{0S} &= T_B + \frac{a \cdot P_0}{\kappa^*} + \frac{P_0}{\kappa_B} \\ T_0^* &= T_B + \frac{a \cdot P_0}{\kappa_B} \end{aligned}$$

et surtout, l'amplitude d'oscillation de température lue par le thermocouple devient :

$$\begin{aligned} T_{ac}^* &= \frac{P_0}{\kappa_{eff}} \cdot (1 - \alpha) \cdot \frac{1 + i \cdot (1 - a) \cdot \omega \cdot \tau_S \cdot \alpha}{1 - \omega^2 \cdot \tau_S \cdot \tau \cdot \alpha + i \cdot \omega (\tau_S + \tau)} \\ \text{où } \kappa_{eff} &= \frac{\kappa_B \cdot \kappa^*}{\kappa_B + \kappa^*}, \quad \alpha = \frac{\kappa_{eff}}{\kappa^*}, \quad \tau_S = \frac{C_S}{\kappa_{eff}} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{C^*}{\kappa_B} \end{aligned} \quad (11)$$

Dans toute l'annexe,  $\tau_S$  a été choisi pour obtenir une fréquence de coupure basse vers 100 Hz comme l'expérience. Notez aussi que les courbes en traits épais découlent du modèle le plus simple et servent à la comparaison. Si le module est plus faible que cette courbe idéale, la chaleur spécifique sera sur-évaluée.

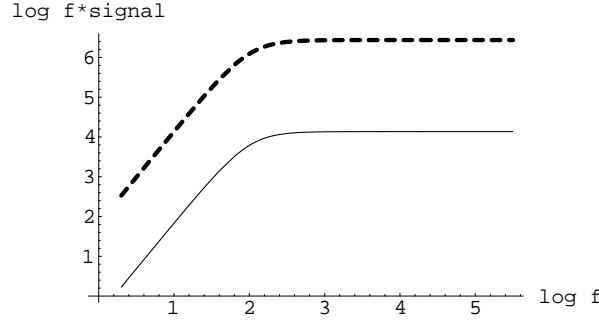
Dans un premier temps, nous étudions le cas où  $C^* = 0$  et  $a = 1$ , i.e. la chaleur spécifique des fils du thermocouple est négligeable et aucun chauffage ne s'applique sur eux, alors :

$$T_{ac}^* = \frac{P_0}{\kappa_{eff}} \cdot \frac{1}{\frac{\kappa_B}{\kappa_{eff}} + i \cdot \omega \cdot \frac{C_S}{\kappa_{eff}} \cdot \frac{\kappa_B}{\kappa_{eff}}} \quad (12)$$

Par analogie avec le modèle simplifié IV.6, nous mesurons une chaleur spécifique effective

$$C_{eff} = C_S \cdot \frac{\kappa_B}{\kappa_{eff}} = C_S \cdot \left(1 + \frac{\kappa_B}{\kappa^*}\right)$$

La chaleur spécifique est toujours sur-évaluée et d'autant plus que le contact thermique entre échantillon et thermocouple est mauvais. En fait, c'est équivalent à changer la puissance appliquée. Or, la puissance n'est pas maîtrisée lors du chauffage par laser et donc, la différence résultant de la présence d'un couplage thermique non parfait entre échantillon et thermocouple ne peut être évaluée. Si on s'intéresse à une valeur semi-quantitative comme un changement brusque lors d'une transition, le rapport  $\Delta C_S/C_S$  sera juste. Enfin, la caractéristique en fréquence sera équivalente à celle du cas idéal, avec une chute à haute fréquence due à  $\tau_{int}$  non montrée ici (Cf. figure 12).



**FIG. 12:**  $\tau_S = 1.6 * 10^{-3} s$ ,  $\tau = 0$ ,  $\alpha = 0.9$ , i.e.  $\kappa^* = 10\% \kappa_B$ ,  $a = 1$

Supposons toujours que  $a=1$ , i.e. aucun chauffage ne s'applique sur les fils du thermocouple mais  $C^*$  est non nulle. Les oscillations de température  $T_{ac}$  deviennent :

$$T_{ac}^* = \frac{P_0}{\kappa_{eff}} \cdot (1 - \alpha) \cdot \frac{1}{1 - \omega^2 \cdot \tau_S \cdot \tau \cdot \alpha + i \cdot \omega (\tau_S + \tau)} \quad (13)$$

La caractéristique en fréquence a la même allure que le cas idéal (Cf. figures 13(a) et 13(b)) mais avec une coupure à haute fréquence plus faible qui correspond à  $\omega^2 \cdot \tau_S \cdot \tau \cdot \alpha = \omega \cdot \tau_S$ . Ainsi, au-dessus de cette fréquence, on retrouve une zone similaire à la zone 3 du cas idéal (Cf. fig. IV.9) où  $\tau \cdot \alpha$  serait l'équivalent de  $\tau_{int}$ . Dans cette zone, l'échantillon n'est plus mesuré.

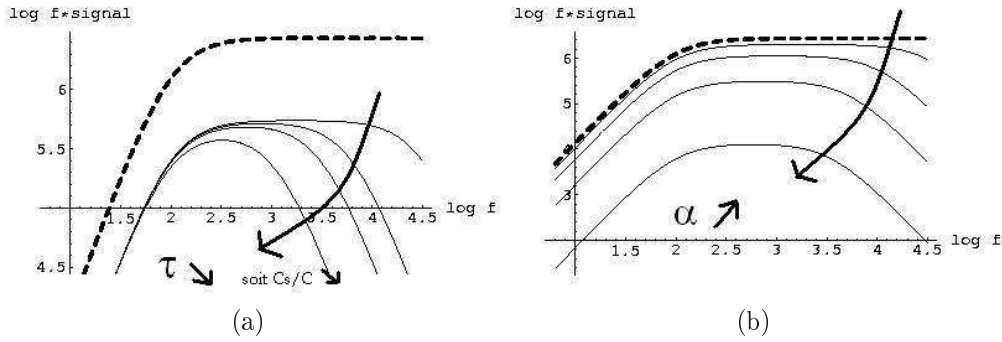
Sur les figures 13(a) et 13(b) où  $\tau$  et  $\alpha$  varient successivement,  $\tau$  reste faible et pourtant, nous obtenons déjà une caractéristique proche de celle de la figure 10(b) (on peut supposer qu'avec un chauffage par effet Joule,  $a=1$ ). Le plateau est d'autant plus étroit que  $\tau$  ou  $\alpha$  est grand soit d'autant plus que les fils du thermocouple emmagasine la chaleur ou que le contact thermique échantillon/thermocouple est mauvais. Par exemple, avec  $\alpha = 0.9$  et  $\tau = 0.5 * 10^{-4}$  soit avec  $C_S/C^* = 3$  et  $\kappa^* = 10\% \kappa_B$  ou avec  $\alpha = 0.5$  et  $\tau = 10^{-4}$  soit avec  $C_S/C^* = 8$ , on retrouve l'allure de la caractérisation figure 10(b).

Maintenant, nous négligeons la chaleur spécifique des fils  $C^*$  mais une partie du chauffage est appliqué sur les fils du thermocouple. Alors l'équation 11 devient :

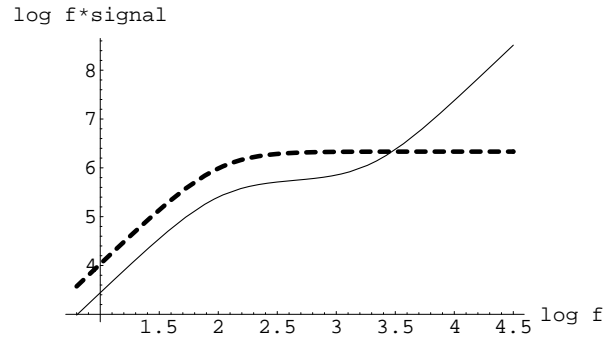
$$T_{ac}^* = \frac{P_0}{\kappa_{eff}} \cdot (1 - \alpha) \cdot \frac{1 + i \cdot (1 - a) \cdot \omega \cdot \tau_S \cdot \alpha}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau_S} \quad (14)$$

Dès qu'un chauffage est appliqué directement au thermocouple, une remontée à haute fréquence apparaît dans la caractéristique. En choisissant les paramètres  $\alpha = 0.5$ , i.e. un couplage thermique entre échantillon et thermocouple équivalent à celui entre thermocouple et bain thermique et  $a = 0.9$ , une caractéristique proche de l'expérience s'obtient aisément (Cf. figure 14).

La fréquence de coupure basse est toujours due à  $\omega \cdot \tau_S = 1$ . Quant à la fréquence de coupure haute, elle s'obtient par :  $\omega \cdot (1 - a) \cdot \alpha \cdot \tau_S = 1$ . Sur le plateau, on mesure en partie l'échantillon.

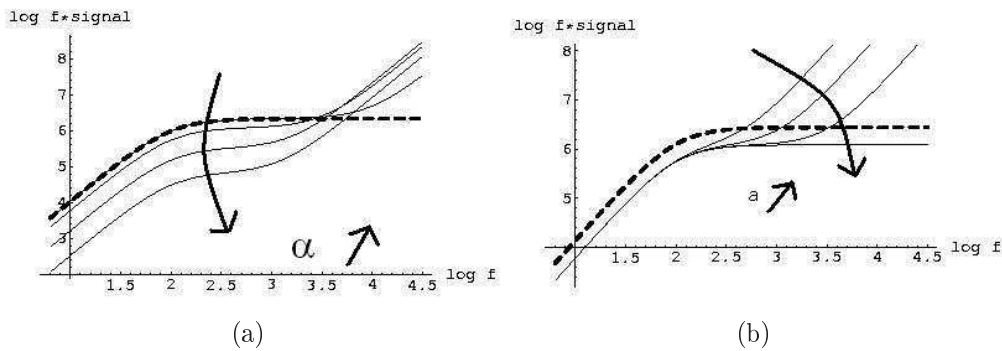


**FIG. 13:** (a) :  $\tau_S = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ ,  $\tau$  varie telle que  $C_S = 3 \cdot C^*$ ,  $C^*$ ,  $16 \cdot C^*$ ,  $80 \cdot C^*$  à mesure que  $\tau$  diminue,  $a=1$ ,  $\alpha=0.5$ , i.e.  $\kappa^* = \kappa_B$  (b) :  $\tau_S = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tau = 0.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $a=1$ ,  $\alpha$  varie de 0.1 à 0.9.



**FIG. 14:**  $\tau_S = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tau = 0$ ,  $\alpha=0.5$  soit  $\kappa^* = \kappa_B$ ,  $a=0.9$

Au-dessus de la coupure haute, nous ne mesurons que l'échauffement du thermocouple : sur une période, les oscillations de température de l'échantillon n'ont plus le temps de se propager jusqu'au thermocouple à travers  $\kappa^*$ . Cela pourrait donc concorder avec nos observations, à savoir que lorsque on s'approche de la fréquence de coupure haute, le signal caractéristique (par ex. une transition) des composés disparaît.



**FIG. 15:** (a) :  $\tau_S = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tau = 0$ ,  $a=0.9$ ,  $\alpha$  varie : 0.1 ; 0.3 ; 0.6 et 0.8 (b) :  $\tau_S = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tau = 0$ ,  $\alpha=0.3$ ,  $a$  varie : 0.3 ; 0.7 ; 0.9 et 1.

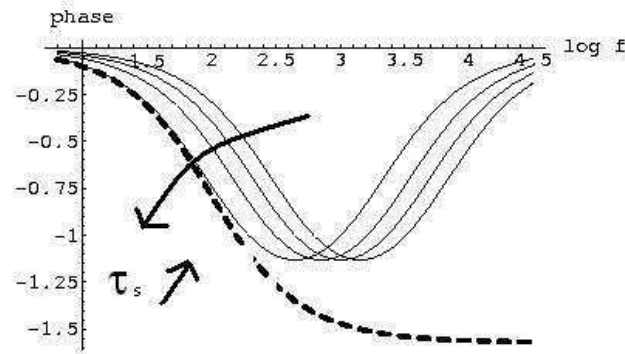
Comme le montrent les figures 15(a) et 15(b), la fréquence de coupure haute diminue lorsque  $\alpha$  augmente, soit lorsque le couplage thermique échantillon/thermocouple se détériore et lorsque  $a$  diminue. Le plateau peut même disparaître si  $a$  est trop petit et alors nous ne pouvons plus mesurer  $C_S$ . Nous comprenons ici qu'il faut éviter le chauffage direct sur le thermocouple, par exemple en éclairant l'échantillon du côté opposé au thermocouple.

La figure 16 montre l'évolution de la phase avec la fréquence pour différentes valeurs de  $\tau_S$  et dans les mêmes conditions que pour la figure 14. La phase varie peu avec  $\tau_S$  sur le plateau, i.e. dans la zone de fréquence où le module est mesurable, mais dépend plus de  $\tau_S$  à plus basse et plus haute fréquence. Ainsi, la zone de fréquence où la phase est sensible à une variation de la chaleur spécifique de l'échantillon est grande et il arrive souvent expérimentalement que nous soyons obligé de suivre une transition sous pression en regardant la phase.

Il est aussi intéressant de noter que si la chaleur spécifique  $C_S$  de l'échantillon augmente, à basse fréquence, la phase diminue, à fréquence moyenne (ici vers 1000 Hz), elle varie peu et à haute fréquence, elle augmente. Ainsi, une transition de l'échantillon pourra apparaître sur la phase, selon la fréquence de mesure, tantôt en sens opposé, dans le même sens ou être très faible. Cela explique donc très bien nos observations (figure 10(c)). La figure 17(a) compare la chaleur spécifique de TmSe à pression ambiante à ce qu'on mesure théoriquement d'après ce modèle sur la phase. Très clairement, un changement de fréquence de travail conduit à une inversion de la phase. Nous pouvons également rendre compte d'une mesure qui nous a dans un premier temps parue étonnante, à savoir une phase présentant une forme en "S" (Cf. figure 17(b)) : le grand saut en chaleur spécifique conduit au passage d'un régime où  $\phi$  varie comme  $-\tau_S$  (lorsque  $C_P$  est faible) à un régime où  $\phi$  suit  $\tau_S$  (lorsque  $C_P$  augmente brusquement). La comparaison de l'expérience avec la phase théorique est très bonne 17(b).

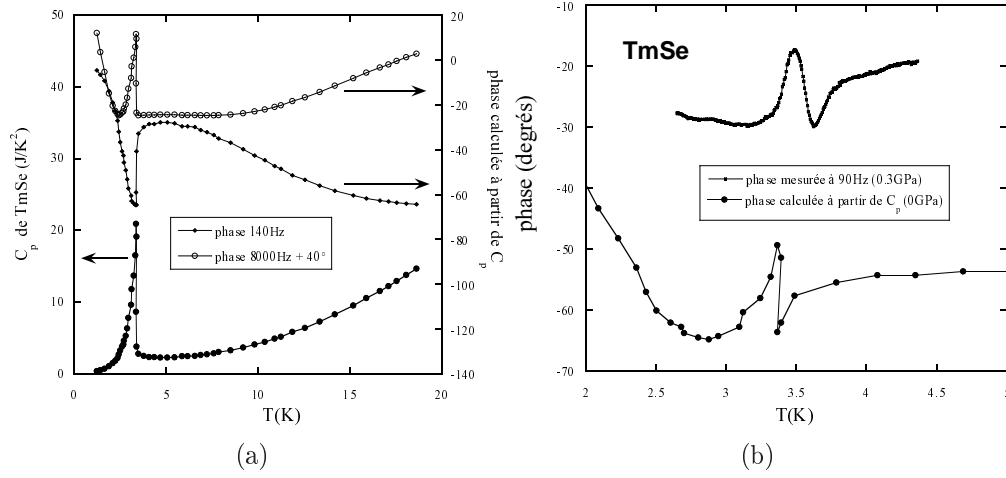
Enfin, appliquons une puissance sur le thermocouple et prenons en compte la chaleur spécifique des fils du thermocouple, i.e.  $\tau$  non nul, les caractéristiques en fréquence peuvent avoir différentes l'allure selon la valeur de  $\tau$  (Cf. figure 18).

Les fréquences de coupure sont déduites de  $\omega \cdot \tau_S = 1$  pour la plus basse,  $\omega^2 \cdot \tau_S \cdot \tau = \omega \cdot \tau_S$  et  $\omega \cdot (1 - d) \cdot \tau_S \cdot \alpha = 1$ . L'ordre des deux dernières fréquences change avec la valeur de  $\tau$  à  $a$  et  $\alpha$  fixés. Si  $\tau$  est suffisamment faible, on observera une remontée (soit lorsqu'on mesure directement sur thermocouple) après le premier plateau donc une caractéristique proche de celle de la figure 10(a). En revanche, si  $\tau$  augmente, la caractéristique présentera une chute après le premier plateau (problème de  $\tau_{int}$  de l'ensemble thermocouple/échantillon). Dans les 2 cas, on ne mesure  $\tau_S$  que sur le premier plateau et c'est dans cette zone de fréquence qu'il faudra travailler.

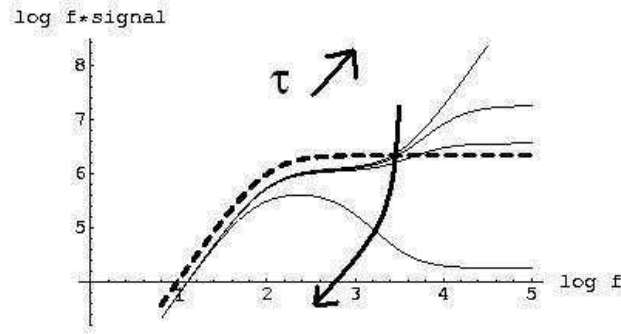


**FIG. 16:**  $\tau_S$  varie :  $5 \cdot 10^{-4}$  ;  $7 \cdot 10^{-4}$  ;  $1 \cdot 10^{-3}$  ;  $1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tau = 0$ ,  $\alpha = 0.5$  soit  $\kappa^* = \kappa_B$ ,  $a = 0.9$





**FIG. 17:** (a) :  $\tau_S$  ajustée,  $\tau = 0$ ,  $\alpha = 0.5$  soit  $\kappa^* = \kappa_B$ ,  $a = 0.9$  (b) :  $\tau_S$  ajustée,  $\tau = 0$ ,  $\alpha = 0.5$  soit  $\kappa^* = \kappa_B$ ,  $a = 0.9$ .



**FIG. 18:**  $\tau_S = 1.6 \cdot 10^{-3} s$ ,  $\tau$  varie :  $0$ ;  $5 \cdot 10^{-5}$  soit  $C_S = 22 \cdot C^*$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$  soit  $C_S = 11 \cdot C^*$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$  soit  $C_S = C^*$ ,  $\alpha = 0.3$ ,  $a = 0.9$

Sagissant du saut en chaleur spécifique évaluée par la procédure IV.8 et en choisissant la fréquence haute sur le premier plateau, les calculs numériques faits montrent que le rapport  $\Delta C_S / C_S$  est *toujours sous-évalué* dans ce modèle.

## Model of ac calorimetry including the specific heat of the environment

Lors de nos mesures de calorimétrie alternative sous pression, l'échantillon est en contact thermique direct avec un thermocouple et un milieu transmetteur et en contact indirect avec tout ce qui constitue la cellule (diamants, rubis, joint en acier, corps de la cellule), chaque éléments ayant sa chaleur spécifique et sa conductance thermique propre. Se pose alors naturellement la question de la contribution de ces éléments à la chaleur spécifique mesurée.

Pour y répondre, nous utiliserons le même modèle que précédemment (figure 11). Cette fois,  $C_S$ ,  $C^*$ ,  $\kappa^*$  et  $\kappa_B$  représentent successivement la chaleur spécifique de l'échantillon et de l'environnement, la fuite thermique entre l'échantillon et l'environnement et entre l'environnement et le bain

thermique. Nous négligeons ici le problème du contact thermique entre l'échantillon et le thermocouple : nous les supposons à la même température. La mesure d'oscillation de température se fait donc sur  $C_S$ .

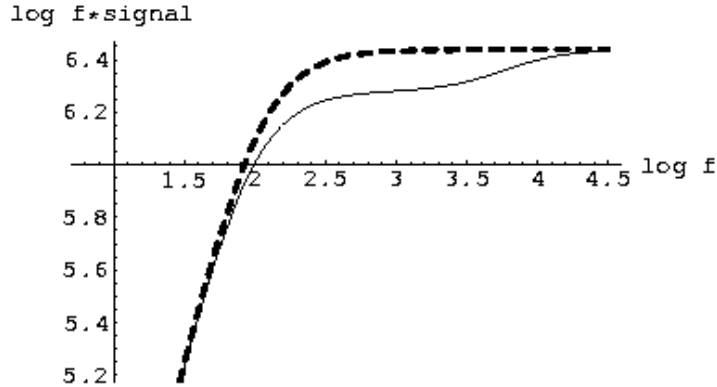
Les oscillations de températures lues sur  $C_S$  qui découlent des équations 9 et 10 sont alors :

$$T_{acS} = \frac{a \cdot P_0}{\kappa_{eff}} \cdot \frac{1 + (1 - \alpha) \cdot \frac{1-a}{a} + i \cdot \omega \cdot \tau \cdot \alpha}{1 - \omega^2 \cdot \tau \cdot \tau_S \cdot \alpha + i \cdot \omega \cdot (\tau_S + \tau)} \quad (15)$$

Dans un premier temps, nous considérons que  $a=1$ , alors 15 devient :

$$T_{acS} = \frac{P_0}{\kappa_{eff}} \cdot \frac{1 + i \cdot \omega \cdot \tau \cdot \alpha}{1 - \omega^2 \cdot \tau \cdot \tau_S \cdot \alpha + i \cdot \omega \cdot (\tau_S + \tau)} \quad (16)$$

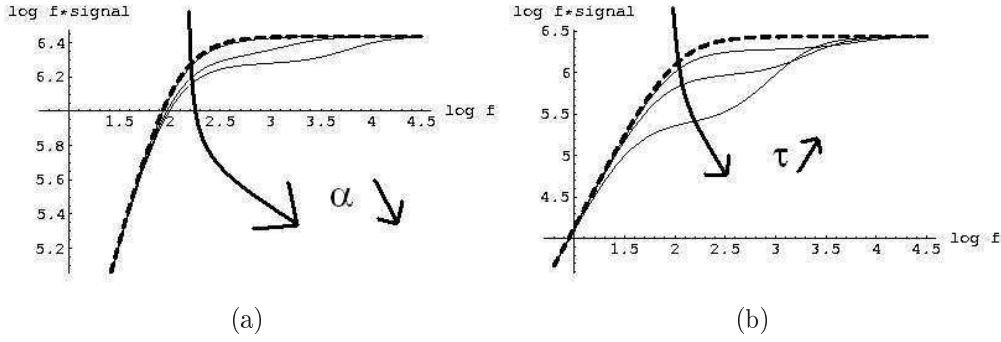
La figure 19 représente la caractérisation en fréquence du cas idéal et du cas avec environnement. On remarque l'apparition d'un plateau, plus bas que le cas idéal, puis d'une remontée et d'un dernier plateau qui rejoint le cas idéal. Les fréquences de coupure basse et haute correspondent à  $\omega \cdot \tau_S = 1$  et  $\omega \cdot \tau \cdot \alpha = 1$ . Sur le premier plateau, le signal se réduit à une mesure de chaleur spécifique effective  $C_S + C \cdot \kappa_{eff}/\kappa_B$ , i.e. la période d'oscillation est suffisamment grande pour que l'environnement est la temps de répondre à l'excitation thermique à travers  $\kappa^*$ . On y mesure donc la chaleur spécifique de l'échantillon *et* de l'environnement. La remontée est due au terme  $\omega^2 \cdot \tau \cdot \tau_S \cdot \alpha$  et sur le dernier plateau, seul l'échantillon est mesuré. Ainsi, même si la caractéristique est similaire de l'expérience figure 10(a) (la coupure du transformateur utilisé pour la mesure ne nous permet pas d'aller au-dessus de 10000 Hz), ce dernier point est en contradiction avec les observations, à savoir, une perte du signal caractéristique des composés au-dessus de la fréquence de coupure basse. L'explication la plus vraisemblable de la remontée à haute fréquence reste donc celle d'un mauvais contact thermique entre l'échantillon et le thermocouple.



**FIG. 19:**  $\tau_S = 1.6 \cdot 10^{(-3)}s$ ,  $\tau = 3 \cdot 10^{(-4)}$ ,  $\alpha=0.1$ , i.e.  $\kappa^* = 9 \cdot \kappa_B$  et  $C_S = 5 \cdot C^*$ ,  $a=1$ .

Les figures 20(a) et 20(b) montrent les caractéristiques en fréquence avec, respectivement,  $\alpha$  et  $\tau$  qui varient. Dès que les contacts thermique  $\kappa^*$  et  $\kappa_B$  deviennent équivalents, le plateau disparaît (Cf. fig. 20(a)).

Quand la fuite thermique échantillon-environnement devient meilleure, i.e.  $\alpha$  diminue, la proportion de chaleur spécifique mesurée due à l'environnement est de plus en plus grande. Nous mesurons une chaleur spécifique effective de plus en plus grande et le signal diminue. Evidemment, si  $\tau$  augmente, le signal diminuera aussi.

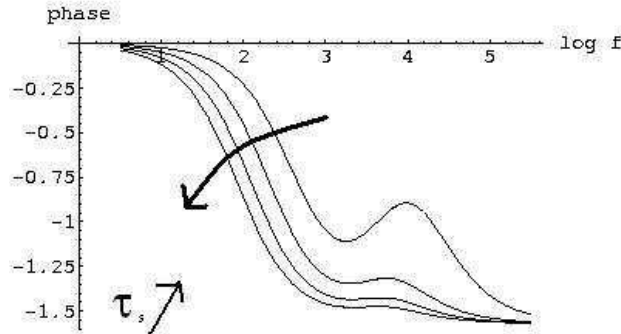


**FIG. 20:** (a) :  $\tau_S = 1.6 * 10^{(-3)} s, \tau = 3 * 10^{(-4)} s, \alpha$  varie : 0.1 ; 0.4 et 0.9,  $a=1$  (b) :  $\tau_S = 1.6 * 10^{(-3)} s, \tau$  varie :  $3 * 10^{(-4)} s, 1 * 10^{(-3)} s, 3 * 10^{(-3)} s, \alpha=0.1, a=1$ .

Les hauteurs des sauts de transition de chaleur spécifique  $\Delta C_S / C_S$  évalués par la procédure IV.8 seront toujours sous-évaluée : à la fréquence de mesure haute, la chaleur spécifique est sur-évaluée et à basse fréquence, le signal est identique au cas idéal.

Il est aisé d'imaginer qu'avec un modèle plus réaliste qui prendrait en compte l'étendue spatiale de l'environnement avec sa chaleur spécifique et sa conductivité thermique propre, on verrait que, quand  $\omega$  augmente, on mesure un volume de moins en moins important de l'environnement.

Enfin, si nous nous intéressons à la phase du signal, il est clair sur la figure 21 qu'elle varie toujours, quelque soit la fréquence, en opposition avec  $C_S$ . Ce modèle n'explique donc pas l'inversion du rapport  $C_S$ /phase qui apparaît expérimentalement à haute fréquence.

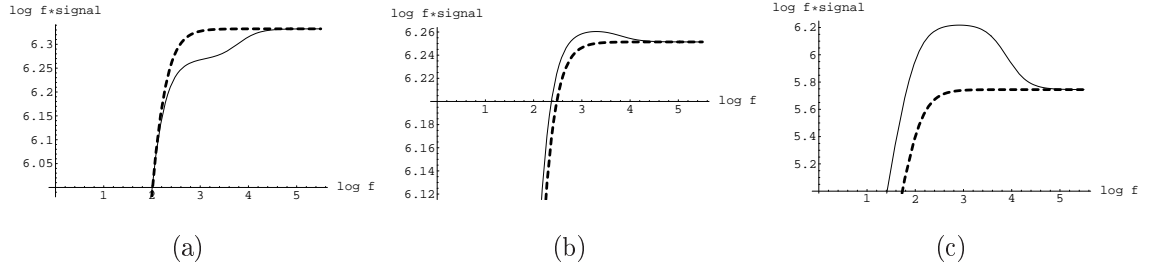


**FIG. 21:**  $\tau_S$  varie :  $1 * 10^{(-4)} s, 5 * 10^{(-4)} s, 1 * 10^{(-3)} s, 1.6 * 10^{(-3)} s, \tau = 0, \alpha=0.5$  soit  $\kappa^* = \kappa_B, a=0.9$

Appliquons maintenant un chauffage direct sur l'environnement (Cf. equation15) : Les figures 22(a), 22(b) et 22(c) montrent l'évolution de la caractérisation lorsque le rapport entre chauffage direct sur l'échantillon et sur l'environnement varie.

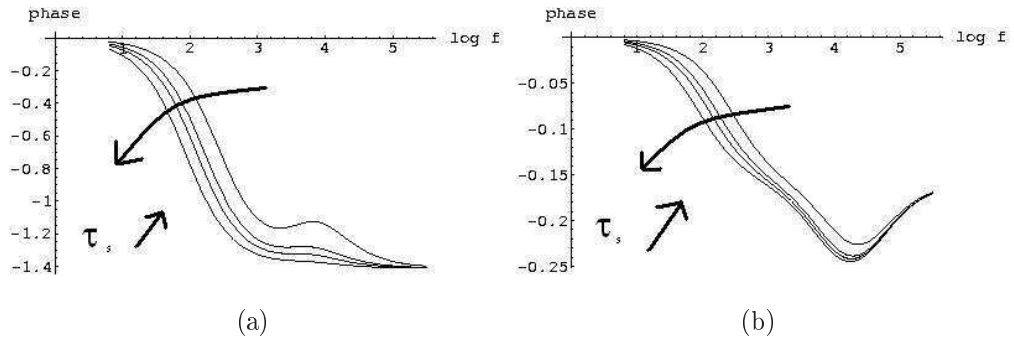
La chute après le premier plateau correspond à  $\omega \cdot \tau \cdot \alpha = 1$  et le début du deuxième plateau à  $\omega \cdot \tau \cdot \alpha = 1 + (1 - \alpha) \cdot (1 - a) / a$ . Pour  $a$  grand et/ou  $\alpha$  grand, ces 2 fréquences sont pratiquement égales et c'est la deuxième remontée qui l'emporte. Pour la première fois, si  $a$  est suffisamment grand, la chaleur spécifique est sous-évalué si on se place sur le plateau. Des calculs numériques ont cependant montré que le saut en chaleur spécifique  $\Delta C_S / C_S$  était, lui, toujours sous-évalué.

Quant à la phase, elle reste toujours décroissante quand la chaleur spécifique  $C_S$  croît : deux



**FIG. 22:** (a) :  $\tau_S = 1.6 * 10^{-3}$ ,  $\tau = 3 * 10^{-4}$ ,  $\alpha=0.1$ ,  $a=0.9$  (b) :  $\tau_S = 1.6 * 10^{-3}$ ,  $\tau = 3 * 10^{-4}$ ,  $\alpha=0.1$ ,  $a=0.83$  (c) :  $\tau_S = 1.6 * 10^{-3}$ ,  $\tau = 3 * 10^{-4}$ ,  $\alpha=0.1$ ,  $a=0.5$ .

exemples le montrent figures 23(a) et 23(b).



**FIG. 23:** (a) :  $\tau_S$  varie :  $3 * 10^{(-4)}s$ ,  $7 * 10^{(-4)}s$ ,  $1 * 10^{(-3)}s$ ,  $1.6 * 10^{(-3)}s$ ,  $\tau = 3 * 10^{-4}s$ ,  $\alpha=0.1$ ,  $a=0.9$  (b) :  $\tau_S$  varie :  $3 * 10^{(-4)}s$ ,  $7 * 10^{(-4)}s$ ,  $1 * 10^{(-3)}s$ ,  $1.6 * 10^{(-3)}s$ ,  $\tau = 3 * 10^{-4}s$ ,  $\alpha=0.1$ ,  $a=0.1$ .

## Summary

La géométrie du montage est de toute première importance. Il est essentiel, quand cela est possible, de limiter la chauffage direct sur le thermocouple, par exemple en adoptant un montage "en sandwich" (chauffage-échantillon-mesure de température). Alors, nous sommes sûrs de mesurer la chaleur spécifique de l'échantillon, au moins en partie.

$\Delta C/C$  est TOUJOURS sous-évaluée si la procédure décrite en IV.8 est appliquée et cela pour les deux modèles abordés dans cette annexe. Ce résultat sera de toute première importance lors de l'exploitation de la mesure de chaleur spécifique d'un échantillon de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  ayant une seule transtion supraconductrice.

La chaleur spécifique mesurée sur le plateau est sous-évaluée sauf lorsque l'environnement est suffisamment chauffé directement.

La remontée des caractérisations ainsi que l'inversion du rapport  $C_S$ /phase à haute fréquence s'explique par la présence d'un contact thermique échantillon/thermocouple non parfait couplé avec une puissance d'excitation thermique appliquée directement sur le thermocouple.

Contrairement au module, la plage de fréquence sur laquelle la phase est sensible à la chaleur spécifique du composé est grande.

Je tiens à dire ici que ce travail n'est qu'un début, j'espère que ces calculs permettront une analyse plus fine des mesures, qu'éventuellement de nouvelles observations en découleront et qu'un thésard courageux entreprendra d'étudier un modèle plus complet.

# Abstract

## The filled skutterudite $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ : superconductivity and correlations

The filled skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  is the first Pr-based heavy fermion superconductor. This thesis addresses several important open questions including the determination of the quasi-particle mass renormalisation, the nature and mechanism of superconductivity, and the intrinsic or extrinsic nature of the double superconducting transition seen in the specific heat.

A fit of the specific heat with magnetic interactions between the ions Pr is proposed. We extract from it an electronic term of between 300-750 mJ/K<sup>2</sup>.mol<sub>Pr</sub>. Analysis of the specific heat jump provides evidence that heavy carriers are involved in Cooper pairing and that superconductivity is strongly coupled. Extensive characterisations by specific heat, resistivity, susceptibility measurements show that a double transition appears in the best samples. Nevertheless we bring the first serious doubts on the intrinsic nature of the double transition, because we have found samples with a single sharp transition at  $T_{c2}$  and because the ratio of the two specific heat jumps shows strong dispersion among the samples. Furthermore we have measured the superconducting phase diagrams with an A.C. specific heat technique under magnetic field and under pressure up to 4.2 GPa, and we show that the two transitions,  $T_{c1}$  and  $T_{c2}$ , exhibit similar behaviours with magnetic field and pressure. We find a strong change in the pressure dependence of  $T_c$ 's above 2 GPa which might be related to a change in the nature of the superconductivity under pressure (at least partially mediated by fluctuations and only by phonons at respectively low and high pressure) which may be linked to the increase of the crystal field gap of the Pr ions. Analysis of the upper critical field shows the presence of at least two superconducting bands and concludes to a singlet nature of the pairing. A strong distortion of the flux-line lattice, which is constant with temperature and field, is obtained by small angle neutron scattering measurement. Further measurement or calculation are needed to distinguish between the explanation based on the presence of nodes in the superconducting gap and the analysis based on the topology of the Fermi surface in a  $T_h$  symmetry.

### KEY Words

Heavy fermions	Unconventional superconductivity
Skutterudite	$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$
Phase diagram (P,T)	Upper critical field
Specific heat	Flux-line lattice



# Résumé

La skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est le premier composé à fermion lourd supraconducteur à base de praséodyme. Cette thèse s'attache à répondre à plusieurs questions le concernant comme la détermination de l'intensité de la renormalisation de la masse des quasi-particules, la nature et le mécanisme à l'origine de la supraconductivité et la nature intrinsèque ou extrinsèque de la double transition supraconductrice vue en chaleur spécifique.

Nous proposons une interpolation de la chaleur spécifique en phase normale en tenant compte des interactions magnétiques entre ions Pr. Nous extrayons alors un terme électronique de chaleur spécifique compris entre 300 et 750 mJ/K<sup>2</sup>.mol<sub>Pr</sub>. L'analyse du saut en chaleur spécifique à la transition supraconductrice confirme que les quasi-particules lourdes sont impliquées dans la supraconductivité et que la supraconductivité est en régime de couplage fort. Des caractérisations systématiques par chaleur spécifique, résistivité et susceptibilité indiquent que la double transition apparaît dans les meilleurs échantillons. Néanmoins nous apportons les premiers doutes sérieux sur sa nature intrinsèque, parce que nous avons trouvé plusieurs échantillons avec une unique transition étroite et parce qu'une forte dispersion dans la valeur du rapport des deux sauts en chaleur spécifique a été mise en évidence. De plus, en établissant les diagrammes de phase supraconducteurs sous champ magnétique et sous pression jusqu'à 4.2 GPa par chaleur spécifique alternative, nous montrons que les deux transitions supraconductrices  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  présentent des comportements similaires. Nous avançons l'hypothèse que le fort changement dans l'évolution des  $T_c$  sous pression au dessus de 2 GPa est dû à un changement de nature de la supraconductivité (impliquant des fluctuations puis uniquement phononique à respectivement basse et haute pression) en lien avec l'augmentation du gap de champ cristallin des ions Pr sous pression. L'analyse du second champ critique  $H_{c2}(T)$  montrent la présence d'au moins deux bandes supraconductrices et conclue à la nature singulet du spin des paires de Cooper. Une forte distorsion du réseau de vortex, constante avec le champ et la température, est obtenue par diffraction de neutrons. Des mesures supplémentaires ou un nouveau calcul seraient nécessaires pour trancher entre une explication basée sur la présence de zéros dans le gap supraconducteur et une analyse basée sur la topologie de la surface de Fermi en symétrie  $T_h$ .

## MOTS CLEFS

Fermions lourds	Supraconductivité non conventionnelle
Skutterudite	$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$
Diagramme de phase (P,T)	Second champ critique
Chaleur spécifique	Réseau de vortex